Sb-Bodenprobenprospektion in der südlichen Toskana, Italien, und lagerstättenkundliche Implikationen

Rainer M. Dehm

Diss
München
1984

Sb-BODENPROBENPROSPEKTION IN DER SÜDLICHEN TOSKANA, ITALIEN, UND LAGERSTÄTTENKUNDLICHE IMPLIKATIONEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Geowissenschaften
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

Vorgelegt von

Rainer M. Dehm

München, 1983

AAS	Atomabsorbtionsspektralphotometrie
C-MDL	Concentration at the minimum detectable limit = Nachweisgrenze
crt	Kutosis = Exzeß
EDRFA	Energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
IP	Induzierte Polarisation
log	Logarithmus zur Basis 10
Med	Median-Wert
meq	Milliäquivalente
n.d.	not detected = unterhalb der Nachweisgrenze
ppm	Parts per million
s	Standardabweichung
sk	Skewness = Schiefe
TDS	Total dissolved solids
TOC	Total organic carbon
VLF-R	Very low frequency - resistivity
x	arithmetischer Mittelwert

1. Berichterstatter: Prof. Dr. D.D. Klemm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Höll

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 1984

Druck: Dissertationsdruck Novotny jr., 8135 Söcking/Starnberg

Kurzfassung

Die südliche Toskana wird in 5 stratigraphisch-tektonische Großgruppen gegliedert: (1) Toskanisches Basement (bis Unterkarbon); (2) Toskanisches Autochthon und Toskanische Decke (Oberkarbon bis Miozän); (3) Subligurische Decke (Eozän bis Oligozän); (4) Ligurische Decke (Malm bis Miozän); (5) Neoautochthon und Quartär (ab Miozän). Die tektonische Entwicklungsgeschichte beinhaltet: (1) Variszische Orogenese, (2) miozäne Deckenbewegungen, (3) miozäne - quartäre Bruchtektonik. Von W nach E jünger werdende, saure bis intermediäre In- und Extrusionen seit dem Pliozän, allgemein erhöhter geothermischer Tiefengradient, zahlreiche Hydrothermen, Gasemanationen und weitflächige Travertinablagerungen kennzeichnen die jüngste Entwicklungsgeschichte.

Die Bildung von epigenetischen Pb-Zn-Cu-Mischsulfid-, Hg- und Sb-Mineralisationen reicht seit dem Miozän z.T. bis in den rezenten Zeitraum.

Der Prototyp einer Sb-Vererzung zeigt Antimonit-Mineralisationen im Top-Bereich permeabler Trägergesteine (vorwiegend Calcare Cavernoso), überdeckt durch impermeable Barrieregesteine (vorwiegend Ligurische Flysche), lokalisiert an den Staffelbrüchen entlang Horst-Graben-Rändern.

Verschiedene Alterationsformen der Nebengesteine der Sb-Mineralisationen werden beobachtet und erstmals klassifiziert: (1) Silifizierung; (2) Rekristallisation karbonatischer Trägergesteine, Calzit- und Gipsbildung; (3) vollkommene Zersetzung und Vergrusung der Nebengesteine.

Eine detaillierte Dokumentation sämtlicher Sb-Vorkommen macht erstmals die Verbindungen der Sb- zu den Pb-Zn-Cu-Mischsulfidmineralisationen deutlich und bestätigt die bekannten Zusammenhänge mit den Hg-Mineralisationen.

Die Mobilisation primärer, vermutlich Schicht- und Zeit-gebundener Sb-Anreicherungen und deren Transport in hydrothermalen Konvektionssystemen, bevorzugt entlang tektonischer Bruchstrukturen zu den heutigen Lagerstättenpositionen, bilden als Genesemodell die Basis zur Auswahl der Zielgebiete zur Sb-Prospektion.

Insgesamt 5841 Bodenproben wurden in 47 Gebieten der südlichen Toskana entnommen. Bei der Probennahme im Gelände wurden jeweils 10 Geländevariable, die Geländemorphologie, Bodennutung, Probenbeschaffenheit und geologischen Untergrund beschreiben, aufgezeichnet. Bei sämtlichen Bodenproben wurden mit EDRFA die Spurenelemente V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb, bei einem Teil Haupt- und Nebenelemente analysiert. Nur automatisierte Meßverfahren und elektronische Datenverarbeitung erlauben die Untersuchung und Auswertung der hohen Probenzahlen. Der Ablauf wird exemplarisch dargestellt und diskutiert. Sämtliche Daten wurden in eine Datenbank (System SIR) übernommen, die Spurenelementdaten z.T. vor statistischen

Auswertungen transformiert und/oder standardisiert. Die statistische Auswertung erfolgt mit den Programmpaketen SIR, SPSS, BMDP und speziell erstellten kleineren Rechenprogrammen.

Die Auswertung des Datenmaterials erfolgt schrittweise mit uni-, bi- und multivariaten Verfahren, entscheidend ergänzt durch empirische Kontrollverfahren. Systematisch werden zuerst Verknüpfungen innerhalb einer Datengruppe (z.B. Spurenelementdaten), anschließend Zusammenhänge zwischen Datengruppen (z.B. Gelände- und Spurenelementdaten) untersucht.

Der Datenbestand wird mit univariaten Verfahren dargestellt. Die Spurenelemente zeigen mit Ausnahme von Sb (hier Chi-Quadrat- oder F-Verteilung) annähernd log-normale Verteilung. Bimodale Verteilungen in mineralisierten Gebieten geben erste Hinweise auf die positiv mit Sb verknüpften Elemente. Die Ergebnisse von Korrelationsanalysen nach Pearson sind unbefriedigend. Eine entscheidende Hilfe ist das hier erstmalig vorgestellte empirische Verfahren der 'Modifizierten Korrelation' (Mittelwertbildung innerhalb bestimmter Konzentrationsintervalle). Pseudomultivariate (Clusteranalyse) und multivariate Verfahren (Faktorenanalyse) führen zu weiteren wichtigen Resultaten. Besonders bei der Faktorenanalyse muß allerdings auf den relativ geringen, durch die berechneten Faktorenmodelle erklärten Anteil der Gesamtvarianz verwiesen werden. Wertvolle Ergebnisse lieferten dagegen die durchgeführten Clusteranalysen.

Antimon ist den Bodenproben in abnehmender Reihenfolge mit Pb, Sr, Ba, Zn, Rb, Zr, Y positiv, mit Co, Ni negativ, mit V, Cr, Cu, Haupt- und Nebenelementen nicht korreliert. Als Pfadfinderelemente für Antimonit-Mineralisationen sind Sb, Pb, Sr, Ba verwendbar. Mit letzteren ist die Simulation von Sb-Anomalien möglich.

Die Auswertungen zur sekundären Dispersion der Sb-Mineralisationen zeigen in Art und Ausmaß zum Teil unbekannte Effekte: Positive Korrelation von Metall- und Humusgehalten (reduzierendes Milieu) wird beobachtet. Erhöhte Spurenelementkonzentrationen werden in grobklastischen Böden (detritische Primärmineralisationen) und feinklastischen Ton-reichen Böden (transportierte und adsorptiv gebundene Metallgehalte), unterdurchschnittliche Werte dagegen in Sand-reichen Böden (Auslaugung) festgestellt. Zonierungs- und Mobilitätsuntersuchungen deuten ebenso auf die Überlagerung der sekundären Dispersion mit reliktischen Phänomenen der primären Dispersion hin.

Eine deutliche Abhängigkeit der Metallkonzentrationen von der Bodenfeuchtigkeit wird, im Gegensatz zu den Calcare Cavernoso-Böden, in den Flysch-Böden beobachtet (Abreicherung um den Faktor 7 bei Sb in gut durchfeuchteten gegenüber trockenen Flysch-Böden). Die Beobachtung wird erklärt durch: (1) höhere Anteile detritischer Primärmineralisationen in Calcare Cavernoso-Böden, nur adsorptiv gebundene Metallgehalte in Flysch-Böden; daher die höhere Auswaschungsrate in Flysch-Böden; (2) höhere Kationenaustauschkapazität in Flysch-Böden; (3) schnel-

lere Neutralisierung saurer Oberflächenwässer in Calcare Cavernoso-Böden, dadurch der geringere Austausch von H+ gegen adsorptiv gebundene Metallionen.

Die regionale Gliederung der 47 Beprobungsgebiete mit Hilfe der, mit Sb positiv korrelierten Elemente zeigt eine bisher unbekannte, deutliche Trennung des Untersuchungsgebiets in eine WSW- (erhöhte Pb- und Ba-Gehalte) und einen ENE-Teil. Die Gliederung ist unabhängig von den Sb-Konzentrationen. Pb-Zn-Cu-Mischsulfidmineralisationen treten praktisch ausschließlich im WSW-Teil auf.

Die Dokumentation bekannter Sb-Vorkommen und die Auswertung der geochemischen Daten ergeben erstmals eine deutliche Verbindung der Sb- zu den Pb-Zn-Cu-Mischsulfid-Vorkommen. Die Sb-Mineralisationen werden als Bindeglied zwischen den Pb-Zn-Cu- und den Hg-Vererzungen angesehen.

Erstmals werden drei, durch verschiedene Alterationsformen und wechselnde Beziehungen zu den Pb-Zn-Cu- und Hg-Mineralisationen gekennzeichnete Sb-Typvererzungen definiert. Verschiedene Bildungsbedingungen werden, soweit möglich, postuliert.

Die Zonierung einzelner Mineralisationstypen in der südlichen Toskana wird durch ein ergänztes und modifiziertes Modell einer in Raum und Zeit gerichteten Lagerstättenbildung erklärt. Die lokale Häufung oder das lokale Fehlen von Anomalien und Mineralisationen (hier besonders Sb) wird mit dem Auftreten des Toskanischen Basement positiv korreliert. Dieses neue Ergebnis wird als deutliches Argument für das vorgestellte Genesemodell der Sb-Mineralisationen interpretiert. Parallelen und Differenzen der Lagerstättenbildung in der südlichen Toskana und den Apuaner Alpen werden aufgezeigt. Ein, die verschiedenen Mineralisationstypen berücksichtigendes, umfassendes Konzept zur Lagerstättenbildung der Toskana wird vorgestellt.

Mögliche metallogenetische Verbindungen zwischen der erhöhten Mineralisationsdichte am W-Rand der gesamten Toskana (Apuaner Alpen und Südtoskana) und N-Latiums mit der, in diesem Bereich z.T. nachgewiesenen Doppelkruste werden erstmals diskutiert.

Abstract

The 5 stratigraphic and tectonic units in Southern Tuscany can be grouped as follows: (1) Tuscan Basement (up to Lower Carboniferous); (2) Tuscan Autochthonous and Tuscan nappe (Upper Carboniferous to Miocene); (3) Subligurian nappe (Eocene to Oligocene); (4) Ligurian nappe (Malm to Miocene); (5) Neoautochthonous and Quarternary (since Miocene). Major tectonic events are: (1) Variscan orogenesis; (2) Miocene nappe movements; (3) Miocene and Quaternary block tectonics. The most recent evolution is characterized by Pliocene and Quarternary acid to intermediate in- and extrusions, which become younger from W to E. They are accompanied by an increased geothermal gradient, numerous hydrothermal springs, gas emenations and wide-spread travertine deposits.

From Miocene to recent epigenetic Pb-Zn-Cu mixed sulfide, Hg and Sb mineralizations have been forming.

A typical Sb mineralization occurs in the top parts of permeable host rocks (mainly Calcare Cavernoso) overlayn by an impermeable cover (mainly Ligurian flysch-type sediments) aligned along fault systems of horst and graben structures.

Various alteration types of the host rocks of Sb mineralizations are observed and classified for the first time: (1) Silification; (2) recristallization of carbonatic host rocks formation of calcite and gypsum; (3) total disintegration of host rocks.

For the first time a detailed documentation of all Sb deposits was carried out leading to a connection between Sb and Pb-Zn-Cu mixed sulfide mineralizations and confirming the relationship with Hg mineralizations.

Primary, most likely time- and stratabound Sb enrichments are mobilized and transported in hydrothermal convection systems mainly along fault systems and finally deposited in their present position. According to this genetic model target areas were selected for Sb prospection.

A total of 5841 soil samples was taken in 47 areas of Southern Tuscany. While sampling 10 variables describing morphology, cultivation, sample characteristics and geology were recorded for each sample. All soil samples were analysed with EDXRF for the trace elements V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb. Only a smaller part of the samples were analysed for major and minor elements. Due to the large number of samples automatic analytical devices were used. All obtained data were computerized. The procedure is descibed and discussed. All data were stored in a data base (system SIR). Trace element data were transformed and/or standardized prior statistical analysis. For statistical evaluation the program packages SIR, SPSS, BMDP were used. In addition special programs were written.

The data evaluation was carried out step by step with uni-, bi- and multivariate methods. Complementary empirical methods were always used to control results. At first relations within one single data group (e.g. trace element data), then relations between different groups (e.g. field data and trace element data) were analysed.

The data are descibed with univariate methods. With the exception of Sb (here Chi-square or F-distribution) the trace elements show almost log-normal distribution. Bimodal distributions in mineralized areas indicate elements positively correlated with Sb. The results of Pearson correlation analysis are unsatisfactory. A more empirical method of a 'Modified Correlation' (calculation of arithmetic means within certain concentration intervals) is introduced. Pseudomultivariate (cluster analysis) and multivariate (factor analysis) evaluations lead to further results. Factor analysis only explains a relatively small part of the total variance calculated through factor models. On the other hand, important results were obtained by the cluster analysis.

In the soil samples antimony positively correlates in decreasing sequence with Pb, Sr, Ba, Zn, Rb, Zr, Y, negatively with Co, Ni and does not correlate with V, Cr, Cu, major and minor elements. Sb, Pb, Sr, Ba can be used as pathfinder elements for stibnite mineralizations. With the latter elements the simulation of Sb anomalies is possible.

The evaluation of secondary dispersion processes of the Sb mineralizations lead to some hitherto unknown results: Positive correlation of metal and humus contents (reducing environment) is observed. Higher trace element concentrations are recorded in coarsegrained soils (detritic primary mineralization) and finegrained clay-rich soils (transported and adsorbtively bound metal contents). Below average values are observed in sand-rich soils (depletion). Zoning and mobility studies indicate both, secondary dispersion and relictic phenomena of primary dispersion halos.

A strong correlation of metal concentrations and the humidity of the soil is observed in Flysch soils (depletion of Sb by the factor 7 in wet soils compared to dry soils). This phenomena is not observed with the Calcare Cavernoso soils. Explanations are: (1) Higher contents of detritic primary mineralizations in Calcare Cavernoso soils and only adsorbtively bound metal contents in Flysch soils. Thus eluviation occurs to a higher grade in Flysch soils. (2) Higher cation exchange capability in Flysch soils. (3) Acid surface water is more rapidly neutralized in Calcare Cavernoso soils resulting in lesser exchange of H^+ ions against adsorbed metal ions.

A regional grouping of the 47 target areas was done using the trace elements, which are positively correlated with Sb. A distinct separation of the investigated area into a WSW (higher Pb and Ba concentrations) and a ENE part is observed. This grouping is independent of Sb concentrations. Pb-Zn-Cu mixed sulfide mineralizations occur almost exclusively in the WSW part.

For the first time the documentation of Sb deposits and the interpretation of the geochemical data lead to a clear connection between Sb and Pb-Zn-Cu mixed sulfide mineralizations. The Sb mineralizations are regarded as a link between the Pb-Zn-Cu and the Hg mineralizations. For the first time 3 types of Sb mineralizations are defined; they are characterized by different alteration forms and changing relations to the Pb-Zn-Cu and Hg mineralizations. Different conditions of formation are postulated as far as possible.

The zoning of the individual mineralization types in Southern Tuscany is explained by an extended and modified model of a time and space dependent ore genesis. The existence or non-existence of anomalies and mineralizations (especially Sb) correlates positively with the Tuscan Basement. This new result is a further prove for the presented genetic model of the Sb mineralizations. Similarities and differences of ore genesis in Southern Tuscany and the Apuane Alps are shown. A complete model of ore genesis in Tuscany considering the different types of mineralizations is presented.

A possible metallogenetic connection between the increased number of mineralizations along the Western part of Tuscany (Apuane Alps and Southern Tuscany) as well as Northern Latium and the doublecrust - partly proven in this area - is discussed for the first time.

1. Vorwort und Themenstellung 11
1.1. Vorarbeiten 11
1.2. Projektrahmen 11
1.3. Themenstellung 12
1.4. Aufbau der Arbeit 13

2. Geologisch-lagerstättenkundliche Einführung 14
2.1. Stratigraphie 14
2.2. Tektonik 17
2.3. Pliozäner - pleistozäner Magmatismus 19
2.4. Geothermische Anomalien, Thermalwässer, Gasexhalationen, Travertine 19
2.5. Lagerstättenkundlicher Überblick 23
2.6. Vorkommen und Bildung der Antimon-Mineralisationen 24
Abbildungen und Tabellen 32

3. Datenerhebung 43
3.1. Auswahl der Beprobungsgebiete 43
3.2. Probenahme 43
3.3. Probenaufbereitung 44
3.4. Analytik 44
3.4.1. EDRFA-Routinemessungen 45
3.4.1.1. Spurenelemente 45
3.4.1.2. Haupt- und Nebenelemente 46
3.4.2. AAS-Kontrollmessungen 46
Abbildungen und Tabellen 47

4. Datenverarbeitung 56
4.1. Datenerfassung 56
4.2. Datenauswertung 58
Abbildungen und Tabellen 59

5. Datenbestand 62
5.1. Geländedaten 62
5.1.1. Geländemorphologie 62
5.1.2. Bodennutzung 62
5.1.3. Probenbeschaffenheit 63
5.1.4. Geologischer Untergrund 63
5.2. Spurenelementanalysen 63
5.3. Haupt- und Nebenelementanalysen 64
Abbildungen und Tabellen 65

6. Datentransformation 89
6.1. Notwendigkeit der Datentransformation 89
6.2. Transformation sehr niedriger Spurenelement-werte 90
6.3. Transformation sehr hoher Spurenelement-konzentrationen 90
6.4. log-Transformationen aller Spurenelementdaten 91
6.5. Vergleich der Transformationen 92
Abbildungen und Tabellen 95

7. Statistische Auswertungen 99
7.1. Geländedaten 99
7.1.1. Häufigkeitsanalyse Geländedaten 99
7.1.2. Kontingenzanalyse Geländedaten 99

7.1.3. Smallest Space Analyse 102
7.2. Haupt- und Nebenelementanalysen 103
7.2.1. Deskriptive Statistik 103
7.2.2. Korrelationen 103
7.2.3. Resumee 104
7.3. Spurenelementanalysen 104
7.3.1. Häufigkeitsverteilungen 104
7.3.2. Deskriptive Statistik 105
7.3.3. Korrelationen 109
7.3.3.1. Pearson-Korrelationen 110
7.3.3.2. 'Modifizierte Korrelation' 112
7.3.4. Clusteranalyse 114
7.3.4.1. Clusteranalyse von Variablen 114
7.3.4.2. Clusteranalyse von Fällen 115
7.3.5. Faktorenanalyse 116
7.4. Verfahrenstechnisches Resumee 118
Abbildungen und Tabellen 120

8. Interpretation 164
8.1. Geochemische Dispersion 164
8.1.1. Primäre Dispersion 164
8.1.2. Sekundäre Dispersion und ihre Abhängigkeit von dokumentierten Geländevariablen 165
8.2. Vergleich der Spurenelementkonzentrationen mit Literaturdaten 169
8.3. Elementkorrelation - Pfadfinderelemente 169
8.4. Zonierung - Mobilität 171
8.5. Gliederung der Beprobungsgebiete 172
8.5.1. Regionale Gliederung 172
8.5.2. Wirtschaftliche Gliederung 173
8.6. Lagerstättenkundliche Schlußfolgerungen 173
Abbildungen und Tabellen 178

9. Erweitertes Lagerstättenmodell für die Toskana 200
Abbildungen 206

10. Danksagung 208

11. Literatur 209

1. Vorwort und Themenstellung

1.1. Vorarbeiten

Die Lagerstätten der Toskana und geologisch benachbarter Gebiete sind Gegenstand zahlreicher Arbeiten aus dem Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der Universität München. Unter der Leitung von A. Maucher wurden von J. Bodechtel (1960) u.a. die Eisenerze auf Elba, von H.-O. Angermaier (1964) das Sb-Vorkommen Villasalto auf Sardinien und schließlich von H. Bergmann (1969) verschiedene Lagerstätten der Apuaner Alpen und ihr geologischer Rahmen untersucht. Mit der tektonischen Entwicklung der Toskana, bedeutend auch für die Lagerstättenbildung, befassten sich seit den sechziger Jahren zahlreiche Publikationen von J. Bodechtel und seinen Mitarbeitern.

Parallel zu diesen Untersuchungen erfolgten die Arbeiten von Maucher (1965), Maucher und Höll (1968) und Höll (1966, 1977) über das Schicht- und Zeit-gebundene Auftreten der Sb-W-Hg-Formation in den Ostalpen und dem mediterranen Raum.

Unter Leitung von D. Klemm wurden die lagerstättenkundlichen Arbeiten in der südlichen Toskana von N. Neumann (1979) über Hg-Sb-Verzungen und von J. Wagner (1980) über massive Pyrit-Lagerstätten sowie Cu-Vererzungen in Ophiolithen fortgesetzt. Neben diesen Dissertationen befassten sich in den letzten Jahren eine größere Zahl von Diplomarbeiten unter Leitung von D. Klemm und K. Weber-Diefenbach mit Detailkartierungen im Bereich von Sb-Mineralisationen, aber auch den Mischsulfid- und Pyrit-Lagerstätten der Colline Metallifere. Weitere Diplomarbeiten behandelten stratigraphische Probleme der, für die Sb-Lagerstättenbildung an Bedeutung gewinnenden Prä-Verrucano Serien. Die Beziehung dieser Gesteine zur Sb-Lagerstättenbildung ist Gegenstand der Dissertation von C. Müller (1984).

Zahlreiche Publikationen von italienischer Seite aus den Jahren 1950 - heute über toskanische Sb- und Hg-Vorkommen stammen von G. Dessau und seinen Mitarbeitern. Neben vereinzelten weiteren Bearbeitungen ist vor allem die Dissertation von Neumann (1979) aus dem Münchener Institut zu nennen. Neumann erfaßte die, für die Hg-Sb-Lagerstättenbildung in der südlichen Toskana wichtigen geologischen Parameter und berechnete mit Hilfe multivariater statistischer Verfahren Höffigkeitspotentiale für Hg- und Sb-Vorkommen. Diese Arbeiten bilden den Ausgangspunkt der vorliegenden Dissertation.

1.2. Projektrahmen

Im Anschluß an die Arbeiten Neumanns wurden in einem folgenden Schritt vor allem durch Bodenbeprobungen die Höffigkeitspotentiale

- der von Neumann indizierten Gebiete und

- weiterer, durch geologische Überlegungen ausgewählter Bereiche

überprüft. Diese Arbeiten wurden unter Leitung von D. Klemm und K. Weber-Diefenbach von J. Wagner, C. Müller und dem Autor in den Jahren 1979-82 mit finanzieller Unterstützung der Kommission der Europäischen Gemeinschaft durchgeführt (Klemm et al. 1982). Ziel der Arbeiten war

- die regionale Sb-Verteilung zu erfassen, eine erste Bewertung einzelner Beprobungsgebiete unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten vorzunehmen, sowie Empfehlungen für Folgeuntersuchungen auszuarbeiten.

- bestmögliche Verfahrenstechniken für Probennahme, Analytik und Datenverarbeitung zu entwickeln.

Innerhalb dieses Programms war der Autor mit der Auswahl der Beprobungsgebiete, der EDRFA-Analytik und besonders mit dem Aufbau einer Datenbank, sowie Rechner-gestützten und lagerstättenkundlichen Auswertungen betraut. Die Mitarbeit des Autors begann im August 1980 zu einem Zeitpunkt, als die Beprobungsart und der analytische Rahmen bereits weitgehend festgelegt waren.

1.3. Themenstellung

Ausgehend von

- einer zu erstellenden, erstmalig vollständigen Dokumentation aller Sb-Vorkommen der südlichen Toskana, einer Diskussion der für die Lagerstättenbildung wichtigen Geländebeobachtungen und Meßergebnisse aus der Literatur, ergänzt durch eigene Untersuchungen, und

- einer gemeinsamen statistischen Auswertung aller geochemischen und im Gelände aufgezeichneten Daten der Bodenprobenprospektion

sollten Aussagen über folgende Problemstellungen gewonnen werden:

- Verfahrenstechnische Hinweise zu einem vertrauenswürdigen und verantwortungsvollen Umgang mit geochemischen Daten, insbesondere bei statistischen Auswertungen.

- Elementkorrelationen mit und Pfadfinderelemente für Sb bei der Bodenprobenprospektion.

- Verhalten von Sb und korrelierten Elementen bei der sekundären Dispersion.

- Durch gemeinsame Interpretation aller verfügbaren Daten und Informationen (d.h. sowohl aus der Dokumentation, wie aus geochemischen Auswertungen) das bestenende Sb-Lagerstättenmodell zu verwerfen oder zu bestätigen, möglicherweise eine weitere Ausdifferenzierung des Bildungsmodells speziell für Sb und einen Beitrag zum besseren Verständnis der gesamten Lagerstättenbildung in der Toskana zu erreichen.

1.4. Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 enthält, neben einer allgemeinen Einführung die Dokumentation sämtlicher bekannter Sb-Vorkommen in der südlichen Toskana und der Beprobungsgebiete, sowie eine Diskussion für die Sb-Lagerstättenbildung wichtiger Parameter.

In Kapitel 3 bis 6 wird die Datenaquisition geschildert. Kapitel 7 enthält die statistischen Auswertungen der Bodenprobendaten. Hier werden nur erste Interpretationen einzelner Verfahren gegeben.

Zusammenfassende Interpretationen bleiben Kapitel 8 und 9 vorenthalten, d.h., nur an lagerstättenkundlichen Fragen, nicht an methodischen Problemen interessierte Leser werden besonders auf die Kapitel 2, 8 und 9 verwiesen.

2. Geologisch-lagerstättenkundliche Einführung

Im folgenden Abschnitt werden die zum Verständnis der Antimon-Lagerstättenbildung wichtigen Grundlagen zu Stratigraphie, Tektonik, Magmatismus und geothermalen Phänomenen zusammengefaßt.

2.1. Stratigraphie

Die stratigraphische Abfolge der südlichen Toskana kann in 5 Großgruppen gegliedert werden:

- Autochthones (?) Basement = Toskanisches Kristallin
- Toskanisches Autochthon und Toskanische Decke = Toskaniden
- Allochthoner Subligurischer Komplex = Subliguriden
- Allochthone Ligurische Decke = Liguriden
- Neoautochthon und quartäre Ablagerungen

Die plio- bis pleistozänen Magmatite werden getrennt in Abschnitt 2.3. behandelt. Abbildung 2.2. zeigt eine schematische Darstellung der 5 Großgruppen. Zu ihrer regionalen Verteilung siehe Abbildung 2.1.

A. Toskanisches Kristallin

Besonders im Bereich des Paläozoikums ergaben sich in den letzten Jahren durch die Arbeiten vorwiegend italienischer Kollegen eine Fülle neuer Daten.

Während in der nördlichen Toskana, in den Pisaner Bergen und vor allem in den Apuaner Alpen paläozoische Profile z.T. hervorragend aufgeschlossen sind, sind in der südlichen Toskana nur wenige, meist kleine, nicht zusammenhängende Vorkommmen mit paläozoischen, besonders mit prävariszischen Gesteinen bekannt. Zudem ist der Zusammenhang dieser Aufschlüsse mit den umgebenden jüngeren Gesteinen häufig unklar. Ergänzt wird der Kenntnisstand durch Bohrungen, die jedoch überwiegend auf wirtschaftliche Aufgaben ausgerichtet sind. Bohrpunkte und vor allem Teufen sind für wissenschaftliche Problemstellungen meist nicht zufriedenstellend. Da zur Zeit, auch auf Grund nur seltener Fossilbelegung, die Alterstellung bestimmter Gebiete noch im Fluß ist, wurden in Abbildung 2.1. alle paläozoischen Gesteine mit einer einheitlichen Signatur belegt.

Wichtige Arbeiten zum Verständnis des toskanischen Kristallins sind Giglia (1967), Rau et al. (1974), Coccozza et al. (1974, 1978 A und B), Gasperi et al. (1975), Di Sabatino et al. (1978), Franceschelli (1978), Bagnoli et al. (1978, 1979 A und B, 1980), Burgassi et al. (1979), Gianelli et al. (1979),

Puxxeddu et al. (1979), Vai (1979), Tongiorgi et al. (1980). Aus dem Münchner Institut kommen mehrere Diplomarbeiten zu diesem Themenkomplex:
Matthies (1982), Auras (1984), Engelbrecht (1983), Ettl (1983), Gronemeyer (1984), Jutz (1983), Ketterle (1984), Klingsohr (1984), Krötsch (1984), Langer (1984), U.Müller (1984), Novak (1983), Offmann (1984), Stachoviak (1983). Eine übersichtliche Zusammenstellung ist in Limberg (1982) gegeben.

Als Toskanisches Kristallin werden die prävariszischen Serien bezeichnet. Die sudetische Phase an der Wende Unter-/ Oberkarbon ist die wichtigste variszische Faltungsphase in der südlichen Toskana.

Petrographisch bestehen die prävariszischen Serien der südlichen Toskana im wesentlichen aus grünen bis grauen Phylliten mit z.T. eingelagerten Evaporitlinsen (Boccheggiano), schwarzen Schiefern und Metasandsteinen. Untergeordnet treten Metabasite und Porphyroide auf. Karbonate (meist kleine Linsen in lagiger Anordnung) sind sehr selten; mächtige Karbonatabfolgen fehlen vollständig.

Da diese Serien unter besonderer Berücksichtigung ihrer Erzinhalte Gegenstand einer weiteren Dissertation (C.Müller 1984) sind, soll hier auf eine ausführlichere Darstellung verzichtet werden.

B. Toskaniden

Die Sedimente der Toskaniden reichen vom Oberkarbon (zur Trennung vom Kristallin siehe vorhergehenden Abschnitt A) bis ins unterste Miozän (siehe Abbildung 2.2.). Die Folge ist ab dem Karn praktisch durchgehend vorhanden; in Einzelprofilen ist die Abfolge durch tektonische Ereignisse, begünstigt durch den mehrfachen Wechsel von kompetenten und inkompetenten Serien, fast immer gestört. Die Toskaniden werden im Gegensatz zu den eugeosynklinalen Liguriden als miogeosynklinale Abfolge (im Mesozoikum) eingestuft.

Wichtige neuere Arbeiten und Veröffentlichungen zu den Toskaniden sind Von Huene (1942), Bortolotti et al. (1970A), Gasperi et al. (1975), Ferrari et al. (1977), Coccozza et al. (1978A), Tongiorgi (1978B), Pasini (1978, 1979 A und B), Passeri (1979), Puxxeddu et al. (1979), Saage (1979), Bagnoli et al. (1980), Azzaro et al. (1982). Als zusammenfassende Arbeiten zum Mesozoikum und Tertiär der Toskaniden seien Giannini et al. (1971) und Neumann (1979) genannt.

Die oberkarbonen Sedimente sind größtenteils mit Fossilien belegt. Die Altersstellung der überwiegend klastischen Sedimentabfolgen im Hangenden ist dagegen weitgehend ungeklärt. Die Aufteilung dieser Sedimente in triassischen Verrucano und vermutlich permischen Präverrucano ist ungesichert. Einige Autoren vermeiden den mißzuverstehenden Begriff Präverrucano und gliedern die triassisch-permischen Serien in die hangende

Monte Quoio Serie (= Verrucano i.e.S.) und die liegende Poggio al Carpino-Formation.

Lagerstättenkundlich (Sb-, Hg-, massive Pyritvorkommen) sind die mächtigen obertriassischen und jurassischen Karbonatserien, besonders der dolomitisch-evaporitisch ausgebildete Calcare Cavernoso (Karn-Nor) bedeutend. Diese z.T. großräumigen Körper mit hoher Permeabilität besitzen entscheidende Bedetung bei der Entwicklung geothermischer Konvektionssysteme.

Die hangenden kretazischen und tertiären Sedimente der Toskaniden sind dagegen durch hohe Ton- und Mergelanteile gekennzeichnet. Vereinzelte Kalklagen sind ohne Bedeutung für die Sb-Lagerstättenbildung. Gelegentlich mineralisiert ist lediglich der oligozäne Macigno-Sandstein.

C. Subligurischer Komplex

Allochthone Folge von Schiefertonen, Kalken, Mergeln und Sandsteinen aus dem Tertiär (unteres Eozän bis Grenze Eozän / Oligozän) mit heute geringer regionaler Verbreitung aus einem Sedimentationsraum zwischen den Becken der Toskanischen und Ligurischen Einheiten (Giannini et al. 1971).

D. Liguriden

Die Magmatite und Sedimente der, einem eugeosynklinalem Sedimentationsraum zugerechneten Liguriden reichen von der obersten Trias ins Miozän. Neben den Ophiolithen (Malm; älteste Ligurische Gesteine in der südlichen Toskana) bestehen die Liguriden aus Tonen, Mergeln, Kalken und Sanden, die weitgehend als Flyschabfolge interpretiert werden. Bedingt durch den allochthonen Charakter der Liguriden im Zusammenhang mit ihrem hohen Tonanteil entsprechen die heutigen nicht mehr den ursprünglichen Lagerungsverhältnissen. Gleichzeitig spielt der große Anteil toniger Sedimente (und die weite regionale Verbreitung der Liguriden) in Form impermeabler Sperrschichten eine wichtige Rolle bei der hydrothermalen Lagerstättenbildung.

Als Literaturverweise seien Abbate et al. (1970), Giannini et al. (1971), Reutter et al. (1978 A), Neumann (1979), Bayer (1980), Grohmann et al. (1982) und Topitsch (1983) genannt.

E. Neoautochthon und quartäre Ablagerungen

Die miozänen und pliozänen Sedimente des Neoautochthons sowie die quartären Ablagerungen belegen in der Vielfalt ihrer Sedimentation die belebte Tektonik dieses Abschnitts. Bestimmt wird die Sedimentation durch mehrfache Transgressionen (bzw. Ingressionen) und Regressionen. Zusätzlich erwähnenswert sind

die weit verbreiteten Travertinablagerungen (Flächenbedeckung bis zu einigen Quadratkilometern), die dem Quartär zugerechnet werden. Für weitere Informationen siehe Sestini (1970), Giannini et al. (1971) und Neumann (1979).

2.2. Tektonik

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert, können die in der südlichen Toskana aufgeschlossenen Einheiten im wesentlichen in 5 Großgruppen unterteilt werden: (1) Basement, (2) Toskanisches Autochthon und Toskanische Decke, (3) Subligurischer Komplex, (4) Ligurische Decke, (5) Neoautochthon und Quartär. Diese Einteilung deutet bereits den großen Einfluß tektonischer Ereignisse an. Im einzelnen kann die tektonische Entwicklungsgeschichte der südlichen Toskana gegliedert werden in

- variszische Orogenese (besonders die sudetische Phase)
- Deckenbewegungen im Rahmen der alpidischen Orogenese (Miozän)
- Bruchtektonik im Rahmen der alpidischen Orogenese (Miozän bis subrezent).

Diese tektonischen Ereignisse sind sowohl für die stratigrafiphnische Gliederung (besonders des Paläozoikums), wie für die Lagerstättenbildung im Tertiär und Quartär von entscheidender Bedeutung.

Als Literaturverweise seien die Arbeiten von Signorini (1947 A u. B), Cataldi et al.(1963), Wunderlich (1965), Calamai et al. (1970), Giannini et al. (1971, 1975), Caire (1975), Carmignani et al. (1978A), Giese et al. (1978B), Reutter et al. (1978A), Roeder (1978), Reuter et al. (1980) aber auch die zahlreichen Münchner Arbeiten Bodechtel (1963A, 1969 A und B), Bodechtel et al. (1974 u. 1978), Smolka (1977), Di Bernardo (1976) und Neumann (1979) genannt.

A. Variszische Orogenese

Ausmaß und Charakteristik der variszischen Tektonik sind besonders in der Süd-Toskana aufgrund der wenigen Aufschlüsse nur bruchstückweise bekannt. Deckenbildungen und Verdoppelungen im Rahmen der variszischen Orogenese sind nicht auszuschließen. Der autochthone Charakter des toskanischen Kristallins bleibt mit einem Fragezeichen versehen. Bagnoli et al. (1979 A) benutzen die saalische, asturische und sudetische Phase zur Untergliederung der paläozoischen Serien. Die sudetische Phase wird als die bedeutendste variszische Deformationsphase angesehen.

B. Miozäne Deckenbewegungen

Die generell W - E gerichteten Deckenbewegungen in der südlichen Toskana können in 4 Phasen untergliedert werden:

- Aufschiebung der Subligurischen Einheit auf die Gesteine der Toskanischen Abfolge im Aquitan.

- Bildung der Toskanischen Decke; am E-Rand der Toskaniden erste Aufschiebungen auf den benachbarten Umbrischen Raum im oberen Aquitan.

- Nach einer Pause der Decken- und Gleittektonik im Helvet (dort Bruchtektonik) Überschiebung der Ligurischen Einheiten über Subliguriden und Toskaniden im Torton. Bei diesem Dekkentransport kommt es besonders innerhalb der Liguriden, begünstigt durch ihre grüßtenteils inkompetenten Gesteine zu internen Lateralbewegungen.

- Im oberen Torton bis zur Torton / Sarmat Grenze treten nochmals Verschuppungen der Toskanischen Decke mit dem Toskanischen Autochthon auf. Zusätzlich werden weitere E-gerichtete Aufschiebungen der Toskaniden auf den Umbrischen Raum festgestellt.

Zur regionalen Anordnung der einzelnen tektonischen Bauelemente siehe Abbildung 9.2.

C. Mio-, pliozäne und quartäre Bruchtektonik

Die bruchtektonischen Ereignisse, die schließlich zu dem heute zu beobachtenden tektonischen Muster der Südtoskana führten, können in zwei Phasen gegliedert werden:

- Nach der Aufschiebung des Subligurischen Komplex und der Bildung der Toskanischen Decke im Aquitan, aber vor der Überschiebung der Liguriden, tritt im Helvet eine erste Phase der Dehnungs- und Bruchtektonik auf. Diese hat zur Folge, daß die Ligurischen Serien bei ihrer Überschiebung auf den unterschiedlichen Gesteinen der Toskaniden (Verrucano bis Macigno-Sandstein) zu liegen kommen.

- Die zweite, bis in den subrezenten Zeitraum andauernde Phase der Bruchtektonik beginnt im Sarmat nach der Überschiebung der Liguriden und weiteren Internverschuppungen der Toskaniden.

Die jüngere tektonische Entwicklung der südlichen Toskana ist also durch den zweimaligen Wechsel von kompressiver Faltungs- und Überschiebungstektonik (zusammen mit Gleittektonik) zu dilativer Bruchtektonik gekennzeichnet. Als Folge sind in dem heute zu beobachtenden tektonischen Muster NNW-SSE streichende Horst- und Grabensysteme (1000m Versatz an den randlichen Staffelbrüchen sind keine Seltenheit) vorherrschend. Durch die junge Bruchtektonik wird die südliche Toskana in ein Geüge von

länglichen, NNW-SSE streichenden, untergeordnet aber auch inselartig ausgebildeten, kleinräumigen Horst- und Grabensystemen zergliedert.

2.3. Pliozäner - pleistozäner Magmatismus

Die W-Seite des Apennins ist von der Toskana bis zum Golf von Neapel durch eine Anzahl jungmagmatischer Gebiete gekennzeichnet. Sie werden in die Toskanische, Romanische, und Campanische Provinz unterteilt (Burri 1948).

Nach Marinelli et al. (1966) werden die Magmatite der Toskanischen Provinz untergliedert in:

- Pliozäne granitische bis granodioritische Intrusiva (Elba, Montechristo, Giglio, Campiglia, Gavorrano, Roccastrada).
- Pliozäne bis pleistozäne saure Vulkanite (San Vincenzo, Roccastrada, Mte. Amiata). Chemismus sehr ähnlich den Intrusivgesteinen.
- Pleistozäne intermediäre Vulkanite (Mte.Amiata, Radicofani).

Zur regionalen Verteilung der einzelnen Vorkommen siehe Abbildung 2.2. Auf den engen Bezug zwischen pliozäner - subrezenter Bruchtektonik und kontemporärem Magmatismus wurde vielfach hingewiesen. Als zusammenfassende Veröffentlichungen seien Barberi et al. (1971A), Marinelli (1975) und Pichler (1970 und auch 1981), als Einzelarbeiten Marinelli (1961), Bortolotti et al. (1970 B), Hugh et al. (1980), Vollmer et al. (1980) und die Literaturzitate zu den radiometrischen Altersbestimmungen in Tabelle 2.1. genannt.

In Tabelle 2.1. ist eine Zusammenstellung radiometrischer Altersdaten gegeben; Abbildung 2.3. veranschaulicht die räumlich-zeitliche Anordnung der Magmatite. Das östlichste Vorkommen bei Castiglioncello ist nach Kenntnis des Autors noch nicht datiert. Wagner (1980) weist auf lagerstättenkundliche Aspekte dieses Verteilungsmusters in einem dynamischen Modell hin. Die enge Verknüpfung von Bruchtektonik, nach E fortschreitendem Magmatismus, Lagerstättenbildung und Erosion wird dort diskutiert (siehe auch Abschnitt 8 und 9 dieser Arbeit).

2.4. Geothermische Anomalien, Thermalwässer, Gasexhalationen, Travertine

A. Geothermische Anomalien

Die folgende Beschreibung basiert im wesentlichen auf den zahlreichen Arbeiten vorwiegend italienischer Kollegen: Cataldi (1967), Marinelli (1969), Calamai et al. (1970), Cataldi et al. (1970, 1973, 1978), Benvenuti et al. (1971), Celati et al. (1973), Atkinson et al. (1978), Barbier (1978),

Loddo et al. (1979), Calore et al. (1980, 1981).

Der geothermische Tiefengradient der südlichen Toskana ist generell anomal hoch. Die regionalen Durchschnittswerte liegen bei 0,5 C/10m, einzelne Gebiete erreichen deutlich höhere Werte. Die Bereiche mit heute deutlich anomalen (über dem regionalen Untergrund) geothermischen Verhältnissen werden gegliedert in 4 Thermalfelder:

- Orciatico-Montecatini: Tiefengradient über 1,0 C/10m auf einer Fläche von etwa 150 km2.

- Lardarello-Travale: Tiefengradient über 1,0 C/10m (Spitzenwerte bis über 3,0 C/10m) auf einer Fläche von über 250 km2. Das gesamte Thermalfeld setzt sich aus einer Reihe kleinräumiger Einzelfelder zusammen: Travale / Radicondoli, Lardarello, Serrazzano, Castelnuovo, Sasso Pisano, Lago und Monterotondo.

- Roccastrada: Tiefengradient über 0,5 C/10m (Spitzenwerte über 1,0 C/10m) auf einer Fläche von über 150 km2.

- Mte. Amiata: Tiefengradient über 1,0 C/10m (Spitzenwerte über 3,0 C/10m) auf einer Fläche von etwa 200 km2. Die einzelnen Thermalfelder mit Spitzenwerten (Bagnore, Piancastagnaio und Alfina) haben jedoch jeweils nur eine Ausdehnung von 5-10 km2.

Für lagerstättenkundliche Prozesse sind die Permeabilitätseigenschaften und die mögliche Ausdehnung der Konvektionszellen von großer Bedeutung. Die Permeabilitätseigenschaften wichtiger, häufig im gemeinsamen Verband auftretender, stratigraphischer Abschnitte können wie folgt charakterisiert werden (siehe auch Abschnitt 2.1.):

- Die paläozoischen Gesteine und die basalen klastischen Sedimente (Verrucano) der Toskaniden haben vergleichbare, überwiegend niedrige bis sehr niedrige Permeabilität (bedingt durch tonreiche Zwischenlagen). Erhöhte Permeabilitäten treten in tektonisch stark beanspruchten Quarziten und Konglomeraten besonders entlang den Brüchen tektonischer Hochstrukturen auf.

- Die hydrogeologischen Eigenschaften des Calcare Cavernoso sind sehr schwankend. Bei hohen Evaporit-Anteilen ist der Calcare Cavernoso fast impermeabel. Fehlen diese weitgehend, so besitzen die Karbonate sehr hohe Permeabilität.

- Die jurassische Abfolge der Toskaniden, weitgehend aus Karbonaten aufgebaut, zeigt hohe, an Brüche und Kluftnetze bzw. an oberflächennahe Verkarstung gebundene Permeabilitätseigenschaften. Die jurassischen Karbonate und der liegende triassische Calcare Cavernoso sind der bedeutendste Aquifier der südlichen Toskana.

- Die hangenden kretazischen und tertiären Serien der Toskaniden haben sehr unterschiedliche, allgemein jedoch niedrige bis sehr niedrige Permeabilität. Ausnahmen sind der Macigno-Sandstein und einzelne Karbonatlagen (innerhalb tonreicher Serien) mit mittleren bzw. honen Permeabilitäten.

- Die Liguriden sind generell impermeabel, ebenso die meisten Sedimente des Neoautochthons. Ausnahmen sind einige, nur lokal ausgebildete, gröberklastische Serien mit größerer Permeabilität. Liguriden und Neoautochthon bilden im wesentlichen impermeable Deckschichten.

- Die pliozänen / pleistozänen Vulkanite zeigen wechselnde, meist hohe Permeabilität.

Die Größe zu fordernder Konvektionszellen reicht bis zu einer, aufgrund zweidimensionaler Modellsimulationen geforderten, Tiefendifferenz von Scheitel zu Scheitel von 8 km bei vergleichbarer größter Breitenerstreckung. Mit der Existenz in lateraler Erstreckung relativ kleinräumiger, aber tiefreichender Konvektionszellen ist somit zu rechnen.

B. Thermal- und Mineralwässer, Travertine, Gasexhalationen

Zur folgenden kurzen Skizzierung der Thermalwässer (durchschnittliche Jahrestemperatur über 13 C), Mineralwässer (TDS über 500ppm) und der Gasexhalationen wurden folgende Arbeiten herangezogen: Mazzoni (1948), Contini et al. (1960), Burgassi et al. (1969), Cataldi et al. (1969, 1973), Benvenuti et al.(1971), Baldi et al. (1973), Bertoldi et al. (1975), Fancelli et al. (1975, 1976), Bencini et al. (1977), Neumann (1979), Wagner (1980).

In der südlichen Toskana sind über 100 Thermal- und Mineralquellen bekannt. Zahlreiche Travertinablagerungen (Kieselsinter fehlen praktisch vollständig) sind Zeugen weiterer, heute versiegter Quellen. Die Mehrzahl der Quellen liegt an den Randverwerfungen horst- und grabenartiger Strukturen. Übersichtliche Darstellungen der regionalen Verteilung sind in Autori Vari (1971, Beilage) und Geomap (1974) gegeben.

Die Konzentrationen der wichtigsten Kationen und Anionen der Thermal- und Mineralquellen wurden z.T. mehrfach untersucht. Nach der Klassifikation von Piper treten Ca+Mg / HCO3 , Ca+Mg / SO4+Cl, Na+K / SO4+Cl betonte Zusammensetzungen etwa gleich häufig auf, Na+K / HCO3 betonte Quellen nur untergeordnet. Die pH-Werte liegen nach eigenen Messungen und Literaturangaben zwischen 6,0 und 7,5. Eh-Messungen des Autors liegen zwischen +150 und -300mV. Wichtig erscheint, daß

- zahlreiche Quellen H2S und/oder SO4 führen,

- der Gesamtgehalt gelöster Stoffe (TDS) meist unter 0,5% (nur in seltensten Fällen über 1,0%) liegt, d.h. die Salinitäten relativ niedrig sind,

- die SiO2-Gehalte maximal im 1er ppm Bereich liegen,

- die Anwesenheit von sulfatreduzierenden Bakterien (Desulfovibrio Desulfuricans) und der zur Lebensfähigkeit der Bakterien notwendige, organisch gebundene Kohlenstoff (TOC) in überdurchschnittlicher Menge (häufig 100-300ppm) nachgewiesen werden konnte.

Nur wenige Spurenelementmessungen liegen vor. Systematische Untersuchungen der ENEL und zugehöriger Institutionen wurden bisher nicht veröffentlicht. Durch eigene Messungen konnten an einigen Quellen immerhin geringe Sb-Gehalte im 1er ppm Bereich nachgewiesen werden. Systematische D und $\Delta O18$ Bestimmungen fehlen. Analysendaten aus geothermischen Tiefenbohrungen wurden mit seltenen Ausnahmen nicht veröffentlicht.

Systematische Spurenelementuntersuchungen an den Travertinvorkommen fehlen ebenfalls weitgehend. In Travertinen wurden

- in einigen Proben 100-1600 ppm As (Dessau 1968, zitiert nach Dessau 1977),

- am Mte. Amiata, im Tafone-Gebiet und um Massa Marittima Hg-Gehalte im Bereich von 10-100 ppb (Ducchi 1976),

- bei S.Maria o Dofana qualitativ geringe Sb-Gehalte im 1er ppm Bereich (Untersuchungen des Autors) festgestellt.

Die Ergebnisse dieser und weiterer vereinzelter Untersuchungen sind, bedingt durch zu geringe Anzahl der analysierten Elemente und der häufig zu hohen analytischen Nachweisgrenzen, nicht voll befriedigend.

Neben den Thermal- und Mineralwasseraustritten sind in der südlichen Toskana über 50 Lokalitäten mit natürlichen Gasaustritten bekannt. Trockene Austritte ohne Wasser werden beobachtet. Hauptbestandteil ist CO2, als Nebengemengteile treten vor allem N2, CH4, H2S und H2 auf.

Über die Zusammensetzung der Gasphasen, die zusammen mit Wasserdampf in geothermischen Bohrungen gewonnen werden, liegen wiederum nur vereinzelte veröffentlichte Analysen der Hauptkomponenten vor. Demnach sind die Gasphasen mit den natürlich austretenden gut vergleichbar. Angaben über den Transport von Schwermetallen fehlen vollständig.

2.5. Lagerstättenkundlicher Überblick

Eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten nutzbaren Vorkommen natürlicher Rohstoffe aus den Provinzen Siena und Grosseto ist in Arisi Rota et al. (1971), eine kurze Übersicht in Dessau (1974) gegeben. Zur regionalen Verteilung der Vorkommen siehe Übersichtskarten in Autori Vari (1971, Beilage) und Geomap (1974).

Zahlreiche Lagerstättentypen der südlichen Toskana stehen in engem Zusammenhang mit dem pliozänen / pleistozänen Magmatismus bzw. mit der positiven Wärmebeule. Die Art dieses Zusammenhangs ist unterschiedlich und wird von einzelnen Autoren z.T. gegensätzlich interpretiert. Nur ausgesuchte, repräsentative Literaturverweise werden jeweils zu den einzelnen Lagerstättentypen angegeben.

- Vorwiegend oxidische, schichtgebundene, linsenförmige Vererzungen (Magnetit, Hämatit, Pyrit) im Kontaktbereich karbonatischer Sedimente (Calcare Cavernoso) zu liegenden Schieferabfolgen im E-Teil von Elba: Rio Marina, Rio Ortano, Calamita. Die Lagerstätten sind kontaktmetamorph überprägt, z.T. mobilisiert; Skarn-Mineralisationen sind in großem Umfang bekannt (Bodechtel 1963B und 1965, Deschamps 1980).

- Turmalinpegmatite am Mte. Capanne, Elba.

- Skarn-Mineralisationen (Kupferkies, Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz) bei Campiglia Marittima in Massenkalken; kontaktmetamorphe Überprägung durch Porphyrgänge und nahen Granit (Bodechtel 1968, Corsini et al. 1980).

- Zinnstein-Vorkommen am Mte. Valerio bei Campiglia Marittima (zuletzt Venerandi-Pirri et al. 1982).

- Hydrothermale Mischsulfidlagerstätten (wechselnde Anteile an Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende), meist mit geringen Ag-Anteilen, oft zusammen mit Quarz als gangförmige Vererzungen an Störungen: Fenice Capanne, Serrabottini, Castel di Pietra, Boccheggiano z.T., Campiano z.T., Ritorto z.T., Niccioletta z.T. (Arisi Rota et al. 1971, Dill 1979, Kriesch 1979).

- Massive Pyritvererzungen, schichtgebunden an Evaporitnorizonte in den oberen Partien der Filladi di Boccheggiano und dem hangenden Calcare Cavernoso: Gavorrano, Niccioletta, Boccheggiano, Campiano, Ritorto, Giglio, Poggio Mortaio (Monte Argentario, dort Pyrit und Magnetit). Teilweise direkter Kontakt zu Granitplutonen (z.B.Gavorrano, dort in situ Remobilisationen); teilweise nur vermutete Beziehungen zu Tiefengesteinskörpern (Arisi Rota et al. 1971, Burtet et al.1974, Jenks 1975, Wagner 1980, Cortecchi et al.1983).

- Epigenetische Hg-Mineralisationen (Zinnober) in unterschiedlichsten Gesteinen in der Umgebung des Mte.Amiata (Abbadia S.Salvatore, Morone / Selvena, Solforate, Bagnore, Mte. Labbro u.a.) und südlich Scansano (Zolfiere / Pereta, Cerreto Piano) (Dall'Aglio 1966, Arisi Rota et al. 1971, Schröcke 1972, Neumann 1979).

- Epigenetische Sb-Lagerstätten mit wenigen Ausnahmen gebunden an Calcare Cavernoso, siehe Folgeabschnitt 2.6.

- Baryt-Fluorit-Mineralisationen, teils isoliert, teils gemeinsam mit Mischsulfid- oder Antimonvorkommen.

Der Bergriff 'schichtgebunden' wird hier sensu strictu gebraucht, impliziert also keinerlei genetische Einstufung. Besonders die genetischen Deutungen der massiven sulfidischen und oxidischen Fe-Vorkommen der Toskana unterlagen einem mehrfachen Wechsel. Galten die Vorkommen früher als epigenetisch (Granit als Erzbringer), wurden sie im Trend synsedimentärer / schichtgebundener Erzbildung neu interpretiert (Bodechtel 1965). Neuere Untersuchungen lassen sie wiederum eher epigenetisch erscheinen; die jungen Magmatite werden jetzt z.T. nur noch als Wärmelieferanten, nicht mehr als Erzbringer angesehen (Wagner 1980). Zum derzeitigen Stand der Diskussion siehe Cortecci et al. (1983).

Die Mischsulfidvorkommen gelten, ebenso wie die Hg-Sb-Vererzungen der südlichen Toskana, einheitlich als epigenetisch. Diskussionspunkt ist zur Zeit allerdings die Herkunft der Metallinhalte. Siehe hierzu Folgeabschnitt 2.6. und Kapitel 8 und 9 dieser Arbeit und C.Müller (1984).

2.6. Vorkommen und Bildung der Antimon-Mineralisationen

Neben einigen vereinzelten Veröffentlichungen (z.B. Coquand 1848/49) gelten B.Lotti um die Jahrhundertwende und G.Dessau und seine Mitarbeiter seit den fünfziger Jahren als wichtigste Bearbeiter der toskanischen Antimonvorkommen. Neben diesen grundlegenden, phänomenologisch orientierten Arbeiten bilden die Untersuchungen der Münchner Gruppe um D.Klemm, insbesondere die Dissertation von Neumann (1979) die Grundlagen und den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Aspekte der Sb-Lagerstättenbildung in der südlichen Toskana zusammengefaßt. Tabelle 2.2. gibt die Zusammenstellung (mit Kurzbeschreibung) aller derzeit bekannten Sb-Vorkommen in der südlichen Toskana. Diese Dokumentation des Autors hat erstmals vollständigen Charakter. Zur regionalen Verteilung der Mineralisationen siehe Abbildung 2.4.

A. Stratigraphisch - petrographische Kontrolle

Im Gegensatz zu den Hg-Mineralisationen, die in praktisch allen Serien der Toskaniden, Liguriden und des Neoautochthons auftreten, sind die Sb-Vererzungen auf einige wenige Formationen beschränkt (siehe auch Abbildung 2.2.):

- Calcare Cavernoso (Karn - Nor der Toskaniden)

- Kieselknollenkalke und Massenkalke (Lias der Toskaniden)

- Kieselschiefer (Malm der Toskaniden)

- Nummuliten-Kalke (Oberkreide bis Eozän der Toskaniden)

- Macigno-Sandstein (Oligozän der Toskaniden)

- Pietraforte-Sandstein (Oberkreide der Liguriden)

Trotz der zahlreichen Trägergesteine können die Antimon-Vererzungen als weitgehend gebunden an Calcare Cavernoso angesehen werden. Neumann (1979) beschreibt ausführlich die hohen Permeabilitätseigenschaften dieser Serie und ihre Bedeutung für die Sb-Lagerstättenbildung. Alle bekannten, wirtschaftlich verwertbaren Vorkommen liegen in Calcare Cavernoso. Die Mineralisationen in den übrigen Serien sind wirtschaftlich heute unbedeutend, allerdings von großem genetisch-lagerstättenkundlichem Interesse.

Als impermeable Deckschichten treten auf:

- Ton-reiche Sedimente der Liguriden (Kreide - Eozän)

- Mergellagen der Majolica-Kalke (Unterkreide der Toskaniden)

- Scisti policromi (Apt - Eozän der Toskaniden)

- Ton-reiche Lagen des Neoautochthon (Miozän - Pliozän)

Bei den weitgehend impermeablen Deckschichten besitzen die Ton- reichen Ligurischen Sedimente größte Bedeutung. Die übrigen Serien sind nur vereinzelt von lokalem Interesse. In den Deckschichten treten lediglich in den liegenden Anteilen ver- einzelt geringfügige Kluftvererzungen auf (z.B. Tafone Süd; Schechtl 1976).

Geht man von dem Genesemodell einer Mobilisation primärer, vermutlich Schicht- und Zeit-gebundener Sb-Konzentrationen aus (siehe Abschnitt G in Kapitel 2.6.), so ist die Existenz geeigneter Sb-Lieferanten (vermutlich paläozoische Serien) in, den Auslaugungsprozessen zugänglichen, Positionen (Tektonik!) ein essentieller Parameter für die Sb-Lagerstättenbildung.

B. Tektonische Kontrolle

Die Sb- und Hg-Vererzungen der südlichen Toskana stehen in engem Zusammenhang zu den miozänen bis subrezenten tektonischen Ereignissen. Durch den Deckenbau wurden weiträumig die vorwiegend impermeablen Serien der Liguriden über die in ihren karbonatischen und klastischen Anteilen gut permeablen Toskaniden geschoben. Die folgende Bruchtektonik begünstigte die Ausbildung konvektiver Lösungstransporte. Während Neumann

(1979) als gemeinsame Position der Hg- und Sb-Mineralisationen die jeweils höchstgelegenen, zentralen Gebiete Horst-artiger Hochstrukturen ermittelte, ergaben die detaillierteren Untersuchungen dieser Arbeit, daß dies nur für die Hg-Vererzungen zutrifft. Die Sb-Mineralisationen dagegen konzentrieren sich auf die Verwerfungssysteme an den Randabbrüchen der Hochstrukturen. Verkieselte und teilweise akzessorisch mit Antimonit vererzte Störungsbahnen deuten auf bevorzugten Lösungstransport hin (besonders gut in der Umgebung von Macchia Casella zu beobachten; siehe Siegert 1982). Erhöhten Lösungstransport an Trennflächen dokumentieren auch die gangförmigen Mischsulfidlagerstätten der Toskana (siehe Abschnitt 2.5.).

C. Erzbildung und Magmatismus

Die Bildung der epigenetischen Sb-Vererzungen steht unbestritten im Zusammenhang mit dem pliozänen / pleistozänen Magmatismus und dessen Folgeerscheinungen.

Die Metallinhalte werden von hydrothermalen Lösungen transportiert und aus ihnen gefällt. Juvenile Wässer sind allenfalls in geringem Umfang beteiligt oder fehlend. In der Umgebung der Mineralisationen treten meist Travertinvorkommen auf; eine eindeutige Korrelation zwischen Mineralisationen und Travertinen ist jedoch nicht möglich.

Gleichzeitig mit den Hydrothermen werden häufig trockene bzw. durch Druckentlastung aus den Hydrothermen freigesetzte Gasexhalationen beobachtet. Die Zusammensetzung der trockenen Gase ist sehr gleichförmig, einerlei ob sie aus Bohrungen oder Gruben stammen oder natürlich an der Erdoberfläche austreten. CO_2-reiche Gasphasen wurden von zahlreichen Autoren wiederholt als mögliches Transportmedium für Hg postuliert. Für den Sb-Transport werden sie allgemein (Ausnahme: Lotti 1908) als unbedeutend angesehen.

Ein regionaler Zusammennang der Sb-Lagerstättenbildung mit der Verteilung des geothermischen Tiefengradienten ist nicht eindeutig festzustellen. In den vier Gebieten mit extrem hohen Tiefengradienten (siehe Abschnitt 2.4.) wurden bis jetzt keine wirtschaftlichen Vererzungen nachgewiesen; vereinzelte Mineralisationen sind jedoch bekannt (z.B. Frassine, Morone / Selvena). Bei heutigen geothermischen Verhältnissen liegen die meisten Sb-Vorkommen in Gebieten mit erhöhtem geothermischen Tiefengraderntен, der jedoch dem regionalen Durchschnitt der südlichen Toskana entspricht.

D. Mineralbestand, Erzchemie, S-Isotopen, Fluid Inclusions

Der bekannte Umfang des Mineralbestandes der Sb-Vorkommen ist von den Aufschlußverhältnissen, den durchgeführten Explorationsuntersuchungen, dem Abbaustadium und dem Stand der wissenschaftlichen Bearbeitung abhängig. Die bei der Dokumen-

tation der Einzelvorkommen (Tabelle 2.2.) genannten Erz- und Gangminerale sind daher in den meisten Fällen unvollständig. Hier eine zusammenfassende Aufstellung der bekannten Erzmineralе aller Sb-Mineralisationen:

- Hauptgemengteile: Antimonit (bis ca. 10% im Erz), Pyrit (fehlend bis 10%), Markasit, Melnikovitpyrit

- Nebengemengteile: Berthierit (kein Gudmundit), Zinnober, Kermesit (selten)

- Akzessorien: Zinnober, Metacinnabarit (Neubildung?), Auripigment, Realgar, Metastibnit (Neubildung?), Zinkblende, Bleiglanz, Arsenkies, Tetraedrit, Kupferkies, Millerit

- Sekundäre Umwandlungen: Stibiconit, Cervantit, Valentinit, Kermesit (meist auf Störungen), Chapmanit, Kupferglanz, Covellin, Schwefel (evtl. auch primär)

Als Gangart treten auf

- häufig: Quarz, Chalzedon (oder feinkristalliner Quarz?), Calcit, Gips

- untergeordnet: Baryt, Fluorit

Zur Erzmineralgeochemie gibt es in der Literatur bisher nur vereinzelte Angaben (Analysendaten in Tabelle 2.3. zusammengestellt):

- Antimoniterz-Konzentrat aus Tafone (Dessau et al. 1972A)

- Antimonit-Kristall aus Tafone (Dessau et al. 1972A)

- In Zinnobererzen von Cerreto Piano Spuren-60ppm Ni (ähnlich in Solforate und Abbadia S.Salvatore (Dessau et al. 1969)

- In den Zinnobererzen von Zolfiere nur geringe Spuren von Sb (Dessau 1977)

- In Scerpena PbS mit Ag (ohne Konzentrationsangabe); ZnS-Analyse siehe Tabelle 2.3.

Die Sb- und Hg-Vererzungen, für die häufig ein enger genetischer Zusammenhang gefordert wird, schließen sich gegenseitig aus. In Sb-Vorkommen finden sich meist nur geringe Mengen von Hg-Erzen. Analog gilt das Gleiche für die Hg-Mineralisationen. Treten Sb- und Hg-Erze gemeinsam auf, so sind sie nach den Vererzungsstrukturen nicht kontemporär entstanden (z.B. Selvena). In Antimonit bzw. Zinnober finden sich jedoch stets geringe Spuren von Hg bzw. Sb. Daneben zeigen die Sb-, wie die Hg-Mineralisationen Spuren von Pb, Zn, As und Ag. Zusätzlich hält Dessau et al. (1969) die Assoziation von Hg und Ni und, im Gegensatz zu den Sb-Vorkommen, die deutliche Bindung der Hg-Erze an organische Substanzen (Dessau 1977) für beachtenswert. Letzteres ist ein Hinweis auf, von Sb unterschiedliche, Fällungsbedingungen.

Schwefel-Isotopenuntersuchungen wurden durchgeführt an

- Anhydriten des Calcare Cavernoso aus Zolfiere: Mittelwert $\Delta S34 = +12$ (Dessau et al. 1969)

- Anhydriten des Calcare Cavernoso aus den Colline Metallifiere: Mittelwert $\Delta S34 = +15$ (Wagner 1980)

- Elementarem Schwefel, H_2S und Sulfiden (welche?) aus Cerreto Piano und Umgebung: Mittelwert $\Delta S34 = -10$; verschiedene Probenarten untereinander sehr ähnlich (Dessau et al. 1969).

Detaillierte und systematische Schwefelisotopenuntersuchungen an Sb-Vorkommen wurden bisher nicht durchgeführt. Die vorhandenen Daten lassen keine Interpretation zu.

Die einzigen, dem Autor bekannten Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzkristallen stammen von E.Roedder (veröffentlicht in Dessau et al. 1972A und Dessau 1977). Die Homogenisierungstemperaturen in zwei Antimonit-Vorkommen liegen bei:

- Pereta / Zolfiere: 140 bzw. 165 - 232 C (mehrere Kristalle)

- Macchia Casella: 125±3 C (nur 1 Quarzkristall)

Kryometrische Untersuchungen ergaben nur geringe Salinitäten der Lösungen. Roedder schließt: "Wenn keine offene hydrogeologische Verbindung mit der Erdoberfläche bestand, kann eine Bildungstiefe von mindestens 200m angenommen werden" (Dessau 1977).

E. Nebengesteinsalteration

Nach den Geländebefunden treten folgende Typen der Nebengesteinsalteration bei den Sb-Mineralisationen auf:

- Metasomatische Silifizierung der Antimonit-Trägergesteine (Karbonate und Sandsteine) unter weitgehender Erhaltung originaler Texturen und Strukturen. Die Silifizierung tritt vor, während und nach der Vererzung auf.

- Grobkörnige Rekristallisation von Karbonaten zusammen mit Neubildung (z.T. großtafeliger) Gipse. Tritt besonders in Bereichen mit untergeordneter Silifizierung auf. Neumann (1979) beschreibt in Cetine die Calzitbildung im Gefolge der Antimonitmineralisation in z.T. mehreren Generationen bei abnehmender Temperatur.

- Zersetzung der Karbonate zu Dolomitkristall-Sanden und zu pulvrigem Gips (Cenerone). Keine Rekristallisation oder Silifizierung. Zeitliche Stellung zur Erzbildung nicht klar erkennbar.

- Zersetzungen der hangenden Ton-reichen Sedimente (Losima). Hier ebenfalls keine Silifizierung, keine erkennbare Rekristallisation.

Dem Autor sind keine weiterführenden mineralogischen Untersuchungen bekannt. Die ersten beiden Gruppen werden in den meisten Vorkommen beobachtet. Die letzten treten in nur wenigen Sb-Vorkommen (Tafone, Capita, Selvena) in größerem Umfang auf, fast stets hingegen in Zusammenhang mit Hg-Mineralisationen. Diese, noch nicht in der Literatur erwähnte, Beobachtung deutet auf verschiedene Sb und Hg transportierende Medien und deren unterschiedliche Reaktionen mit dem Nebengestein hin (siehe auch Kapitel 8 und 9).

F. Alter und Dauer der Erzbildung

Die Prozesse, die zur Bildung der epigenetischen Sb-Vererzungen führten, stehen in klarem Zusammenhang mit der Überschiebung der Liguriden (Torton), den bruchtektonischen Ereignissen (ab Sarmat), dem pliozänem - pleistozänem Magmatismus und begleitenden thermalen Phänomenen. Zieht man mögliche Vererzungen im thermalen Vorhof vor Erreichen des Temperaturmaximums mit in Betracht, so ergibt sich für die einzelnen Vererzungen ein maximales Alter von

- Elba: 8 Mio a.

- Frassine und Umgebung: 6 Mio a.

- Mersetal und Paganico: 5 Mio a.

- Tafonegraben: 1,5 Mio a.

- Rücken von Montepulciano - Mte.Cetona: Noch keine Vererzungen bekannt.

Geländebeobachtungen erlauben im Einzelfall eine genauere Altersbestimmung der bis in den rezenten Zeitraum andauernden Sb-Mineralisationen:

- Als impermeable Deckschichten der Lagerstätten Montauto und Zolfiere / Pereta treten teilweise Sedimente aus dem mittleren Pliozän auf (SAMIM 1982).

- Das Vorkommen Pietratonda / Paganico wird von Lotti (1910) aufgrund von Geländebeobachtungen als post-pliozäne Bildung eingestuft.

- Bei Sasso / Cerveteri sind gangförmige Fluorit-Mineralisationen mit Antimonit in liassischen Kalken, quartären Trachyten und quartären alluvialen Sedimenten (Antike Terrassen) bekannt (SAMIM 1982).

- Lotti (1908) stellte rezente Neubildung von Antimonit (aus der Gasphase ?) an den Stollenwänden der Sb-Mine Pereta fest.

- Bernardini (1936) beschreibt subrezente Kermesit-Mineralisationen in Torf-haltigen Böden bei Casa Bianca.

- Schechtl (1976) beobachtete rezente Metastibnit-Ausfaällungen an kleinen Thermalquellen im Sb-Tagebau von Tafone Süd.

Sämtliche bekannten Sb-Vererzungen liegen in oberflächennahen (bis 100m) Positionen. Roedder (in Dessau 1977) hält aufgrund von Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen (in Pereta) Bildungstiefen von über 200m für wahrscheinlich. Durch die hohe Reliefenergie wird eine durchschnittliche Erosionsrate von 0,5-1,0mm pro Jahr bedingt. D.h. oberflächennahe Erzbildungen müssen (1) sehr rasch und/oder (2) erst vor so kurzer Zeit gebildet worden sein, daß die Vorkommen selbst noch nicht von der Erosion erfaßt wurden. Unter Vernachlässigung lokaler Konservierungsbedingungen (z.B. Absenkung) ist für ältere, heute noch nicht erodierte Mineralisationen eine größere Bildungstiefe zu fordern. Für oberflächennahe Vererzungen können somit ca. 0,5 Mio a als Obergrenze der Mineralisationsdauer genannt werden, tieferliegenden Vorkommen können größere Zeiträume zugestanden werden.

G. Genesemodelle

Unbestritten stimmen sämtliche Bearbeiter dem epigenetischen Charakter der Sb-Vererzungen und ihrem engen Zusammenhang zum pliozänen - pleistozänen Magmatismus zu. Die Rolle der Tektonik und der besonderen sedimentpetrographischen Anlage bei der Lagerstättenbildung wird ebenfalls allgemein anerkannt. Diskussionspunkt dagegen ist immer noch die Herkunft der Lagerstätteninhalte. Folgende Modellvorstellungen werden vertreten:

- Telemagmatische Bildung der Sb-Mineralisationen. Magmatismus liefert nicht nur thermale Energie, sondern auch Metallinhalte. Dieses Genesemodell wird besonders von Dessau und seinen Mitarbeitern in verschiedenen Publikationen vertreten (z.B. Dessau et al. 1972A, Dessau 1974).

  Bei den Sb-Vorkommen ist der regionale Bezug zu magmatischen Produkten jedoch häufig nicht erkennbar. Anders bei den um den Mte.Amiata konzentrierten Hg-Mineralisationen: hier ist die direkte Verbindung gegeben. Allerdings gibt es in der südlichen Toskana weitere Hg-Vorkommen (z.B. Zolfiere und Cerreto Piano), für die wiederum keine eindeutige Verknüpfung mit magmatischen Phänomenen nachweisbar ist.

- Bildung der Sb-Mineralisationen durch epigenetische Nachkonzentration primär vorhandener Sb-Gehalte in den heutigen Trägergesteinen; Magmatismus liefert lediglich thermale Energie. Dieses Modell, das eine "in situ" Remobilisation beschreibt, wird wiederum vorwiegend von Dessau und seinen

Mitarbeitern in den letzten Jahren als Alternativmodell zur rein magmatischen Entstehung vertreten.

Es wird angenommen, daß in dem Evaporit-reichen Calcare Cavernoso primäre Sb-Konzentrationen in einer Höhe vorhanden sind, die bei nachfolgender Umlagerung innerhalb des Calcare Cavernoso zur Bildung nutzbarer Sb-Vorkommen führt (neueste Veröffentlichung: Dessau 1977). Nicht eingehend behandelt wird die Frage nach Sb-Mineralisationen in anderen Trägergesteinen (jurassische Kalke, oligozäne Sandsteine, u.a.). Der genetische Zusammenhang zu den Hg-Vererzungen wurde bei diesem Modell ebenfalls noch nicht befriedigend erklärt.

- Mobilisation primärer, vermutlich Zeit- und Schicht-gebundener Sb-Konzentrationen, Transport in wässrigen konvektiven Zirkulationssystemen, Fällung in permeablen Trägergesteinen in oberflächennahen Positionen. Allgemein erhöhter geothermischer Tiefengradient und Magmatismus liefern benötigte Energie. Die Metallinhalte sind nicht primär in den heutigen Trägergesteinen vorhanden; eine in situ Remobilisation findet nicht statt. Dieses Genesemodell der Münchner Arbeitsgruppe wurde in Neumann (1979) dargelegt und auf praktische Anwendbarkeit hin überprüft und bestätigt (Klemm et al. 1982).

  Der Zusammenhang zu den anderen Lagerstättentypen der Toskana ist gegeben (siehe auch Abschnitt 9). Altpaläozoische Serien kommen vor allem als Sb-Lieferanten in Frage. Eindeutig primäre Sb-Konzentrationen in diesen Serien konnten allerdings noch nicht nachgewiesen werden. Zu dieser Fragestellung siehe C.Müller (1984).

Durch die, in den folgenden Abschnitten dargestellte, statistische Auswertung der Spurenelementkonzentrationen in Bodenproben über Sb-höffigen Positionen konnten zusätzliche Argumente zur Stützung des letztgenannten Genesemodells gewonnen werden. Geochemische Zusammenhänge zu anderen Lagerstättentypen ergeben darüberhinaus weitere Anhaltspunkte für ein übergreifendes Lagerstättenmodell der südlichen Toskana.

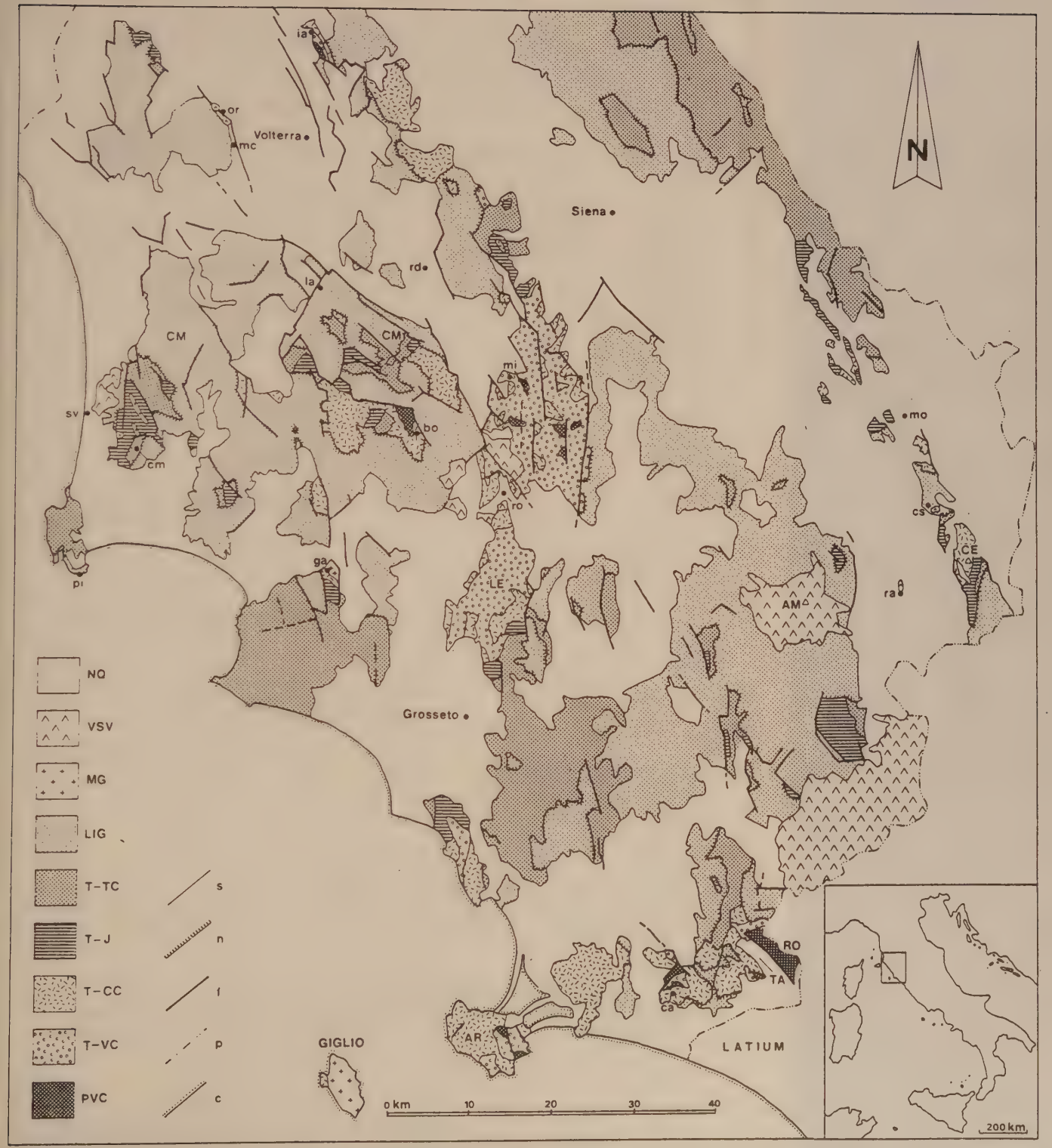


Abb.2.1: Geologische Karte der südlichen Toskana, schematisiert und verändert nach Autori Vari (1971).

NQ = Sedimente des Neoautochthons (Miozän - Pliozän) sowie quartäre Sedimente
VSV = Vulkanite und Subvulkanite (Pliozän - Quartär)
MG = Plutonite (Pliozän - Quartär
LIG = Ligurische Decke ungegliedert
T-TC = tertiäre und kretazische Sedimente der Toskaniden
T-J = jurassische Sedimente der Toskaniden
T-CC = karbonatische und evaporitische Sedimente der Toskaniden (Nor - Rhät)
T-VC = Sedimente des Verrucano (Trias)
T-PVC = Paläozoikum ungegliedert

s = Schichtgrenze
n = Deckengrenze
f = Störung
p = politische Grenze
c = Küstenlinie

bo = Boccheggiano
ca = Capalbio
cm = Campiglia Marittima
cs = Castiglioncello
ga = Gavorrano
ia = Iano
la = Lardarello
mc = Montecatini
mi = Monticiano
mo = Montepulciano
or = Orciatico
pi = Piombino
ra = Radicofani
rd = Radicondoli
ro = Roccastrada
sv = San Vincenzo

AM = Monte Amiata
AR = Monte Argentario
CE = Monte Cetona
CM = Colline Metallifere
LE = Monti Leoni
RO = Monti Romani
TA = Tafone Graben

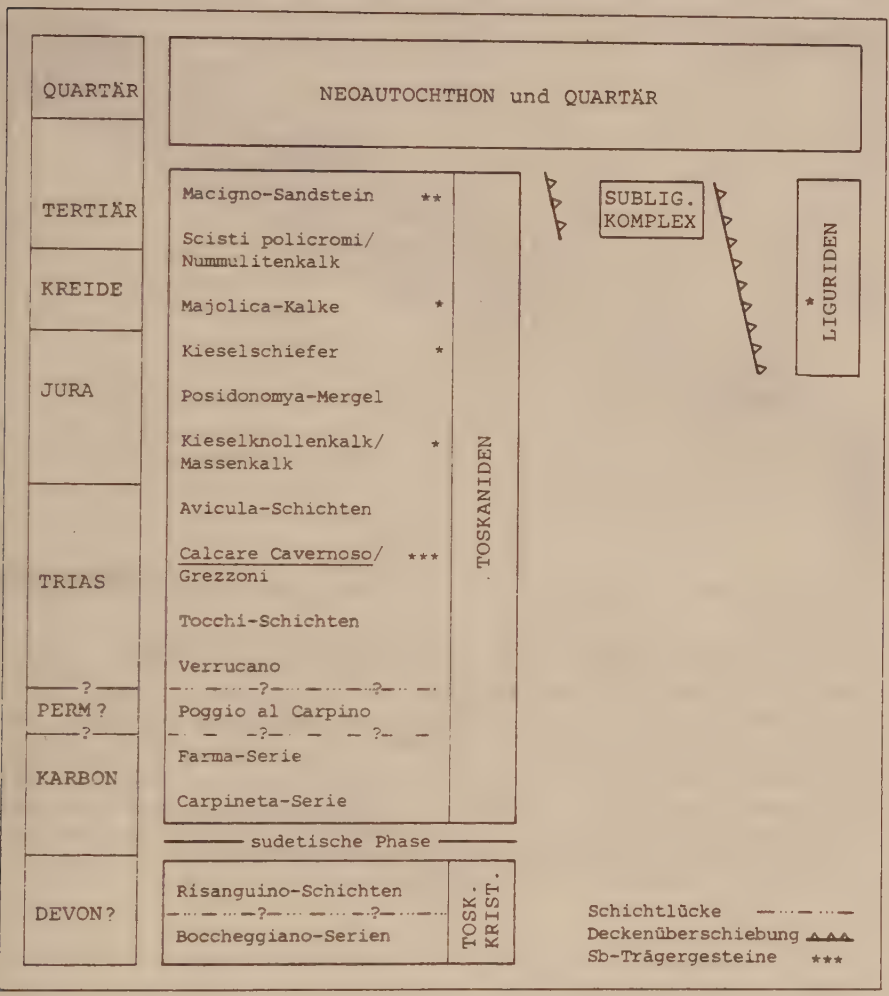


Abb.2.2: Stratigraphie der südlichen Toskana; ganz schematisch. Subliguriden, Liguriden und Neoautochthon / Quartär ungegliedert. Undatierte Serien, die vermutlich dem toskanischen Kristallin zuzurechnen sind (z.B. Monti Romani), wurden nicht aufgenommen. Zu tektonischen Ereignissen siehe Abschnitt 2.2.

Trägergesteine von Sb-Vererzungen sind mit * markiert. Fast alle Mineralisationen treten in den Toskaniden auf (Ausnahme Pietraforte-Sandstein in den Liguriden). Einziges Sb-Trägergestein von heute wirtschaftlicher Bedeutung ist der triassische Calcare Cavernoso.

Abb.2.3: Räumlich zeitliche Entwicklung des pliozänen - pleistozänen Magmatismus in der südlichen Toskana und vorgelagerten Inseln. Auf der Abszisse ist die Entfernung einer 167° streichenden Linie (die gleich alt datierten Vorkommen vom Mte.Capanne und Mte. Christo liegen auf einer Linie dieser Streichrichtung) von der Insel Capraia zu den jeweiligen Vorkommen angegeben. Die radiometrischen Daten (Ordinate) sind mit petrographischen Angaben, Literaturzitaten und gleicher Nummerierung in Tabelle 2.1. zusammengestellt. Zur regionalen Verteilung der Vorkommen siehe auch Abbildung 2.1.
Symbole: + Plutonite, x Subvulkanite, ∧ Vulkanite

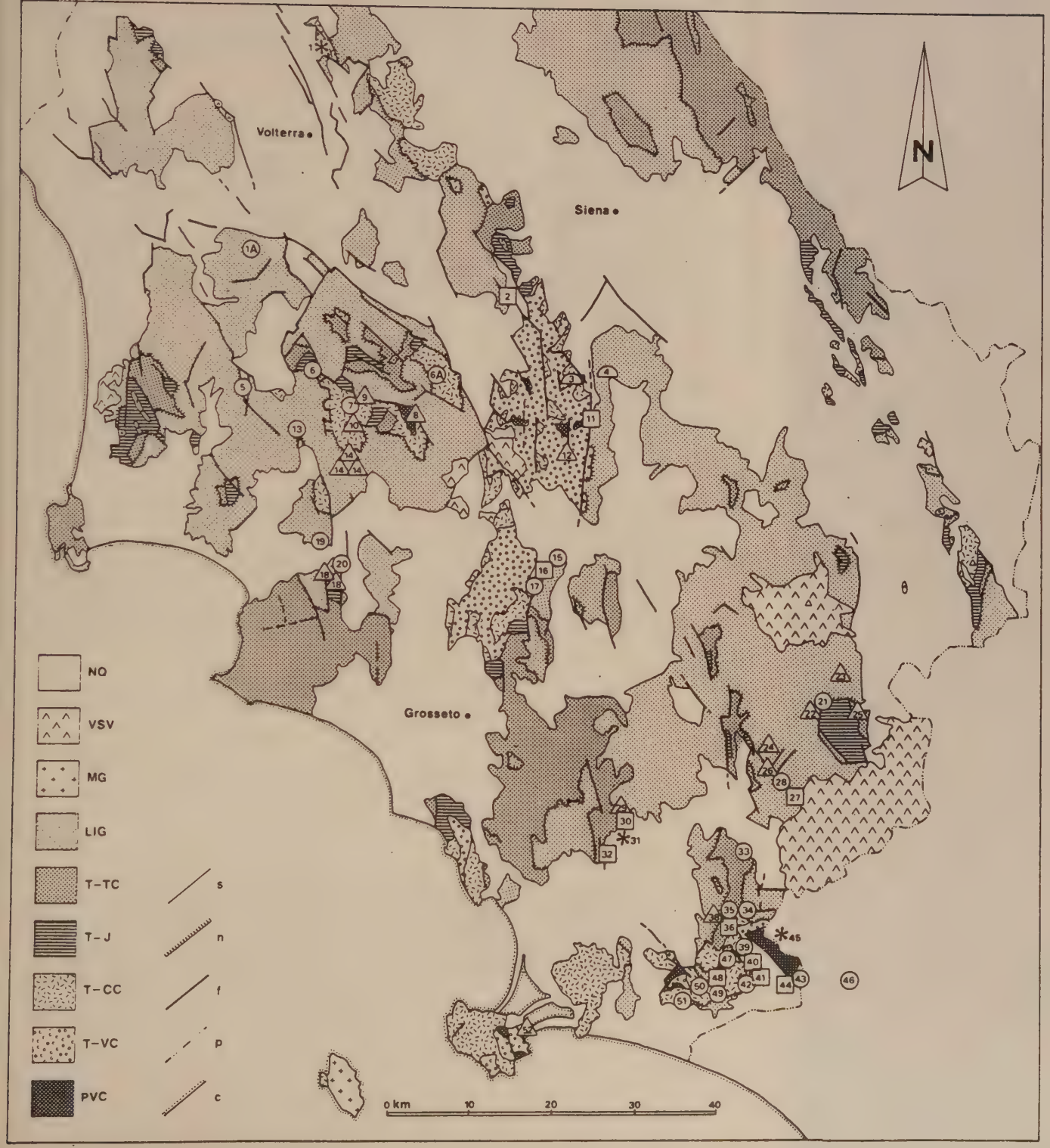


Abb.2.4: Antimon-Vorkommen in ser südlichen Toskana:

□ = Aktive oder geschlossene Antimonit-Gruben

○ = kleinere Mineralisationen von Antimonit und anderen Sb-Mineralen

△ = Vorkommen von Antimonit und/oder anderen Sb-Mineralen in Lagerstätten anderer Metalle.

⌓ = Literaturverweise auf heute unbekannte Fundpunkte

✱ = Mineralisationen ohne Sb-Vorkommen, die jedoch vermutlich in engem genetischem Zusammenhang zu Sb-Mineralisationen stehen (siehe auch Abschnitt 8 und 9)

Nicht dargestellt sind die Vorkommen bei Procchio und Rio Marina auf Elba. Die Nummerierung korrespondiert mit Tabelle 2.2.

Zur Signatur der geologischen Karte siehe Abbildung 2.1.

1	Capraia	Latit	K/Ar		9,5-7,5	Borsi 1967
2	Capraia	Latitandesit	K/Ar		5,0-4,5	Borsi 1967
3	Elba, Mte.Capanne	Pegmatit	Rb/Sr		7,0	Ferrara et al. 1961
4	Elba, Mte.Capanne	Granodiorit	K/Ar	Biotit	7,0	Eberhardt et al. 1962
5	Elba, Mte.Capanne	Granodiorit	K/Ar	Biotit	6,4	Evernden et al. 1965
6	Elba, Mte.Capanne	Granodiorit	K/Ar	Biotit	6,7 0,2	Borsi et al. 1967
7	Elba, Porto Azzurro	Granit	K/Ar	Biotit	6,2	Borsi et al. 1971
8	Elba, Marciana	Granitporphyr	K/Ar	Biotit	8,7	Borsi et al. 1971
9	Elba, Patresi	Maf. Granitporphyr	K/Ar	Biotit	6,9	Borsi et al. 1971
10	Montechristo	Granit	K/Ar	Biotit	7,0 0,2	Borsi et al. 1967
11	San Vincenzo	Rhyodazit	K/Ar	Biotit	4,7 0,14	Borsi et al. 1967
12	Campiglia	Granodiorit	K/Ar	Orthoklas	5,7 0,16	Borsi et al. 1967
13	Campiglia	Pegmatit	K/Ar	Phlogopit	5,0 0,15	Borsi et al. 1967
14	Campiglia	Granitporphyr	K/Ar	Gestein	4,3 0,13	Borsi et al. 1967
15	Giglio	Granodiorit	K/Ar	Biotit	5,0 0,15	Borsi et al. 1967
16	Gavorrano	Granodiorit	K/Ar	Biotit	4,9 0,15	Borsi et al. 1967
17	Montecatini	Trachybasalt	K/Ar	Biotit	4,1 0,13	Borsi et al. 1967
18	Boccheggiano	Granitporphyr	K/Ar		2,3 0,2	Borsi et al. 1967
19	Roccastrada	Granit-Einschluß	K/Ar	Biotit	3,5	Borsi et al. 1965
20	Roccastrada	Rhyolith	K/Ar	Biotit	2,3	Borsi et al. 1965
21	Roccastrada	Granit-Einschluß	K/Ar	Biotit	2,5	Borsi et al. 1965
22	Mte. Amiata	Rhyolith. Ignimbrit	K/Ar	Sanidin	0,43	Evernden et al. 1965
23	Mte. Amiata	Rhyolith. Ignimbrit	Rb/Sr		(0,46 ?)	Poli et al. 1982
24	Radicofani	Trachybasalt	K/Ar	Gestein	0,97	Barberi et al. 1971 B
25	Radicofani	Trachybasalt	Rb/Sr		(1,36 ?)	Poli et al. 1982
26	Castiglioncello	Granodiorit	keine Datierung bisher			

Tab.2.1: Zusammenstellung radiometrischer Altersdaten (Mio a) des pliozänen / pleistozänen Magmatismus in der Toskana und vorgelagerten Inseln. Sind in einem Vorkommen Plutonite und Vulkanite gemeinsam vertreten, so sind die letzteren meist etwas jünger. Von dem Vorkommen bei Castiglioncello (Rücken von Montepulciano) sind keine Altersdatierungen bekannt.
Die Nummern korrespondieren mit Abbildung 2.3. Zur regionalen Verteilung der Magmatite siehe Abbildung 2.1.

Tab.2.2: Sb-Vorkommen in der südlichen Toskana. In diese, zur Zeit vollständigste Zusammenstellung (mit neuen Fundpunkten), sind einige Mineralisationen ohne Sb-Minerale aufgenommen, deren enge Beziehung zu den Antimonit-Vererzungen in Abschnitt 8 und 9 diskutiert wird. Zur regionalen Verteilung der Vorkommen siehe Abbildung 2.4.

Tabelle 2.2. auf den folgenden Seiten.

1 TORRI / JANO: Zinnober-Mineralisation in karbonen (Stephan A), sandigen Tonschiefern und Schwarzschiefern (Savi 1850, Vai et al. 1974).

1A MICCIANO: Antimonit-Mineralisation in silifizierten Flyschen nahe Thermalquelle (rezente Mineralisationen ?). Baryt-Gangmineralisation mit Bleiglanz und Zinkblende in der Umgebung. Calcare Cavernoso tritt in dem gesamten Bereich erst in ca. 1000m Tiefe auf (Jervis 1874, Lotti 1910, SAMIM 1982).

2 CETINE DI COTORNIANO: Offengelassener Antimonit-Tagebau. Vererzung (Antimonit, Pyrit, akzessorisch u.a. auch Millerit; Gangart: Quarz, Calzit, Gips) in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso, überdeckt durch ligurische und vermutlich miozäne Sedimente. Von großen Verwerfungen begrenzte Hochstruktur von Verrucano und Calcare Cavernoso. Vererzungen an kleinen Störungen und Brüchen, von denen viele unregelmäßig ausgebildete Erzkörper ins Nebengestein ausstrahlen (Manasse 1911, Dessau 1952 und 1977, Stea 1971, Neumann 1979, Untersuchungen des Autors).

3 TOCCHI: Heute unbekannte Antimonit-Mineralisation in Calcare Cavernoso und/oder Verrucano (Pantanelli 1879, Servizio Minerario 1879/82 aus SAMIM 1982).

4 VALLERANO: Heute unbekannte Antimonit-Mineralisation (SAMIM 1982). Beide Lokalitäten, TOCCHI und VALLERANO liegen an der östlichen Randzone des Rückens von Monticiano.

5 FRASSINE: Antimonit-Vererzung (z.T. mit Pyrit und Baryt) in silifiziertem Calcare Cavernoso. Als impermeable Deckschicht kommen entweder gebankte Kalke der Toskaniden (Calcari neri stratificati) im Hangenden des Calcare Cavernoso und/oder heute z.T. erodierte ligurische Sedimente in Frage. Hochstruktur von Verrucano, Calcare Cavernoso und anderen Serien der Toskaniden, begrenzt durch mehrere parallele Randstörungen (Stea 1971, Untersuchungen des Autors).

6 MONTEROTONDO MARITTIMO: Kleine Antimonit-Mineralisation in tektonisch begrenzter Macigno-Sandstein Scholle. Neuer Fundpunkt (Bewohner von Monterotondo, Th. Pfeiffer, H. Lissina, Untersuchungen des Autors). Beide Vorkommen, FRASSINE und MONTEROTONDO, liegen in der unmittelbaren Umgebung des Thermalfeldes von Monterotondo.

6A CICIANO: Geringe Antimonit-Mineralisationen in silifiziertem Calcare Cavernoso; Deckgestein ligurische Flysche. Weitere Bereiche mit Silifizierung, aber ohne bekannte Sb-Mineralisationen, in der Umgebung (SAMIM 1982).

7 PIGHETTI: Akzessorische Sb-Mineralisationen (Antimonit, Tetraedrit?) in heute nicht mehr bekannter Fe-Mineralisation (Pyrit?) nahe der offengelassenen Pyrit-Grube Fontalcinaldo (Lotti 1910, SAMIM 1982).

8 BOCCHEGGIANO: Akzessorische Antimonit-Mineralisation in gangförmiger Mischsulfid-Lagerstätte (Lotti 1893, Arisi Rota et al.1971, Dessau 1977).

9 RITORTO: Akzessorische Antimonit-Mineralisation in massiver Pyrit-Lagerstätte (Pelloux 1942, zitiert nach Dessau 1977).

10 NICCIOLETA: Akzessorische Antimonit-Mineralisationen als vermutlich späte Bildungen auf Klüften und Hohlräumen in massiver Pyrit-Lagerstätte (Arisi Rota et al. 1971, Dessau 1977, frdl. mdl. Mitteilung B. Stea 1981).

11 CASAL DI PARI: Geschlossene Antimonit-Mine. Vererzung (Antimonit, Pyrit, Hämatit; Gangart: Quarz, Gips) in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso, überdeckt von ligurischen Flyschsedimenten. Position am E-Rand des Rückens von Monticiano, gekennzeichnet durch mehrere parallel verlaufende Bruchstrukturen (Stea 1971, Limberg 1982, Arbeiten des Autors). Auch unter den Namen S. MARTINO, GREPPOLI und SELVA bekannt. Dessau (1977) weist auf die Pb- (Miniera di S.Antonio) und Hg-Vorkommen (S.Lorenzo al Merse, dem Autor unbekannt) in der engeren Umgebung hin.

Tabelle 2.2.

12 S.ANTONIO: Epigenetische Mischsulfidmineralisation (Bleiglanz, Pyrit, Zinkblende, Kupferkies, Tetraedrit) in Karbonkalk (Verei - Kashir) (Cocozza 1965, Limberg 1982, Untersuchungen des Autors).

13 BRUSCOLINE: Mehrere akzessorische Antimonit-Vererzungen zusammen mit Bleiglanz und Zinkblende in Calcare Cavernoso am Kontakt zu hangenden Flyschserien (Servizio Minerario 1897/98 aus SAMIM 1982).

14 SERRABOTTINI, NONI, PRATACCIO: Akzessorische Antimonit-Mineralisationen in gangförmigen Mischsulfidlagerstätten, Gangart Quarz (Lotti 1910).

15 POGGIO PELOSO / PAGANICO: Kleine Antimonit-Mineralisation (Gangart Quarz, Baryt)in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso. Deckgesteine (vermutlich Flysch) heute erodiert (Bonet 1984, Untersuchungen des Autors).

16 PIETRATONDA / PAGANICO: Geschlossene Antimonit-Mine. Vererzung in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso. Ehemalige Überdeckung durch Flyschsedimente der Liguriden oder neoautochthone und/oder quartäre Aufarbeitungsprodukte der Verrucano-Serien der Monti Leoni (Fornaseri 1946, Stea 1971, Bonet 1984, Untersuchungen des Autors). Lotti (1910) stuft die Mineralisation aufgrund von Geländebeobachtungen als post-pliozäne Bildung ein.

17 BASSA DEI FIORI / PAGANICO: Kleine Antimonit-Mineralisation in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso (SAMIM 1982, Bonet 1984).

18 GAVORRANO und RAVI: Akzessorische Antimonit- und Bethierit-Mineralisationen in massiven Pyrit-Lagerstätten in kontaktmetamorph überprägtem Calcare Cavernoso. Besonders häufig in den höheren Bereichen von Ravi (Lotti 1901, Fornaseri 1941 und 1946, Stea 1971).

19 CASA BIANCA: Kermesit-Mineralisationen an Pflanzenwurzeln, in Torfhaltigen Böden und Travertinen. Das liegende Gestein mit Fe-Oxid- und Schwefel-Mineralisationen ist vermutlich stark alterierter Calcare Cavernoso. Zur Zeit der Exploration mehrere Thermalquellen mit H2S-Emanationen in direkter Umgebung (Bernardini 1936). Einzige rezente Sb-Mineralisation; hier primäre Vererzung von Böden.

20 CASA CONTI: Erbohrte akzessorische Antimonit-Mineralisation in alterierten Rhät-Kalken am E-Rand des Plutons von Gavorrano. In größerer Teufe Antimonit-Mineralisationen in kleinen Geoden in granitischen Gesteinen. Keine Teufenangaben (SAMIM 1982).

21 FOSSO CANALE: Antimonit-Mineralisation in Rhätavicula-Kalken des obersten Rhät (SAMIM 1981).

22 MORONE / SELVENA: Lokale Antimonit-Vererzungen in geschlossener Hg-Mine. Zinnober-Imprägnationen im wesentlichen in zersetztem Calcare Cavernoso und basalen Brekzienhorizonten. Antimonit-Mineralisationen am Top des Calcare Cavernoso am Kontakt zu hangenden Flyschgesteinen, zeitlich vermutlich nach Hg-Vererzung. Begleitminerale Auripigment, Pyrit, Calzit, Gips. Vererzungen sitzen im Randbereich einer ausgeprägten Hochstruktur (De Castro 1914, Arisi Rota et al. 1971, Dessau 1977, Neumann 1979).

23 SOLFORATE: Geschlossene Hg-Mine bei Piancastagnaio. Zinnober-Vererzung (Begleitminerale: Pyrit, akzessorisch Antimonit, Auripigment, Realgar; Gangart: Quarz, Calzit, Gips) als Kluftfüllungen und Imprägnationen in Pietraforte-Sandstein (Oberkreide der Liguriden), vereinzelt auch in den hangenden, impermeablen tonreichen Deckschichten. Vererzung im Zentrum einer Aufbeulung der Sedimente von Toskaniden und Liguriden, begleitet von mehreren Störungen (Arisi Rota et al. 1971, Neumann 1979).

24 CORTE VECCHIA: Geschlossene Hg-Mine bei Semprugniano. Zinnober-Vererzung (Begleitminerale: Pyrit, untergeordnet Antimonit; Gangart: Gips) in Nummuliten-Kalken, Linsen von Pietraforte-Sandstein und Brekzien an der Deckengrenze. Deckschichten sind die tonreichen Lagen der ligurischen Flyschabfolgen. Aufwölbung der Toskaniden und hangenden Liguriden, mehrere Verwerfungen (Lotti 1903, Neumann 1979).

Tabelle 2.2.

25 CORNACCHINO: Geschlossene Hg-Mine bei Castell'Azzara. Zinnober-Vererzung (Begleitminerale: Pyrit, untergeordnet Antimonit; Gangart: Calzit, Gips, Quarz) als Kluftfüllungen und Imprägnationen in Kieselknollenkalken, Kieselschiefern (Jura der Toskaniden) und Majolica-Kalken (Unterkreide der Toskaniden). Barrieregesteine sind die hangenden Scisti policromi und tonige Zwischenlagen der Majolica-Serie. Position an der NE-Flanke der Hochstruktur des Monte Rotondo (Rosenlechner 1894, Neumann 1979).

26 FOSSO FULIGGINE / CATABBIO: Antimonit-Mineralisation (mit Pyrit, Markasit, Zinnober, Fluorit, Calzit) in unbedeutender geschlossener Hg-Mine in teilweise silifizierten tertiären Nummuliten-Kalken (Fornaseri 1946 und 1946/47, Dessau et al. 1969, Dessau 1977).

27 S.MARTINO SUL FIORA: Geschlossene Antimonit-Mine. Vererzung in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso, ebenfalls silifizierten liassischen Kieselknollenkalken und gangförmig in den dazwischenliegenden liassischen Massenkalken (Gangart: Quarz, Calcit, Fluorit, Gips). Heute teilweise erodierte Deckgesteine sind Flyschtone und Scisti policromi. Vererzung in kleinräumig stark genobener Hochstruktur mit zahlreichen Randstörungen (Rimbotti 1884, Rocco 1884, Lotti 1901 und 1910, Zucchetti 1956, Arisi Rota et al. 1971, Schechtl 1976, Dessau 1977). SAMIM (1982) erwähnt ein Zinnobervorkommen und akzessorische Kupferkies-, Zinkblende- und Fluorit-Mineralisationen in einigen Explorationsbohrungen.

28 POGGIO SANDRELLA: Erbohrte Antimonit-Mineralisation in 90m Tiefe (Schechtl 1976). Vererzte Gesteinsserie und Deckschichten unbekannt. Die Vorkommen FOSSO FULIGGINE, S.MARTINO und SANDRELLA liegen gemeinsam an einer NNW-SSE orientierten Hochstruktur, stehen also in engem Zusammenhang untereinander.

29 ZOLFIERE: Geschlossene Hg-Mine. Gangförmige und diffuse Zinnobervererzung (Antimonit akzessorisch) in den obersten Bereichen des teilweise silifizierten und alteriertem Calcare Cavernoso unter abdeckenden Flyschserien (Coquand 1848/49, Lotti 1901 und 1910, Zucchetti 1968, Dessau et al. 1969, SAMIM 1982).

30 PERETA / ZOLFIERE: Geschlossene Antimonit-Mine direkt südlich des Hg-Vorkommens ZOLFIERE. Angeblich gangförmige Antimonit-Vererzung (Begleitminerale: Pyrit, Markasit, Berthierit; Gangart: Quarz, untergeordnet Calzit, Dolomit, Baryt, Fluorit) in weitgehend silifiziertem Calcare Cavernoso, bedeckt durch neoautochthone Sedimente und Flysche. Horstartige Heraushebung des Calcare Cavernoso an N-S verlaufender Störung. Bekannte Längserstreckung der Mineralisation entlang der Störung 500m. Mineralisation reicht von der Grenze der hangenden Serien etwa 100m in Calcare Cavernoso (Coquand 1848/49, Lotti 1901 u. 1910, Dessau et al. 1971, Dessau 1977, SAMIM 1982, Untersuchungen des Autors).

31 CERRETO PIANO: Geschlossene Hg-Mine ca. 2km südlich PERETA. Imprägnationen und Konkretionen von Zinnober (Begleitmineral: Markasit, kein Antimonit bekannt) ausschließlich in den basalen Sanden des Neoautochthon (Lotti 1913, Dessau et al. 1969, Arisi Rota et al. 1971). Die beiden benachbarten Vorkommen ZOLFIERE und PERETA liegen gemeinsam mit der Lagerstätte CERRETO PIANO in einer horstartigen Hochstruktur (mit zahlreichen Verwerfungen) aus Calcare Cavernoso (fast keine Geländeausbisse), überlagert durch Macigno-Sandstein und ligurische Flysche, alle wiederum überdeckt von neoautochthonen Sedimenten.

32 CASA LACAVA: Erbohrte Antimonit-Mineralisation in einer Teufe von 160 bis 181m in Nummulitenkalken, überlagert von Flyschserien (SAMIM 1982).

33 STELLATA: Antimonit-Mineralisation (Begleitminerale: Pyrit, Markasit; Gangart: Quarz, Calzit, Baryt) in teilweise silifiziertem Macigno-Sandstein und Nummulitenkalken (Fornaseri 1946, Stea 1971, Dessau et al. 1972A).

34 PODERE PIETRICCI / PELAGONE: Antimonit-Mineralisationen in Calcare Cavernoso, großteils von geringmächtigen Flyschschichten bedeckt (SAMIM 1981, Klemm et al. 1982).

Tabelle 2.2.

35 S.GEROLAMO / FAGIOSCRITTO: Alter Antimonit-Schurf. Vererzung in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso und Nummulitenkalken, bedeckt durch Macigno-Sandstein (dort auch Mineralisationen ?) und Sedimente der Liguriden und des Neoautocnthons. Mineralisationen korrelieren deutlich mit NE - SW verlaufendem Störungssystem (SAMIM 1982, Klemm et al. 1982).

36 MACCHIA CASELLA / POGGIO FUOCO: Geschlossene Sb-Mine. Antimonit-Vererzung (Begleitminerale: Berthierit, Pyrit; akzessorisch: Zinkblende, Bleiglanz, Tetraedrit, Zinnober) in geringmächtigem, teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso überdeckt von ligurischen Flyschsedimenten und miozänen - pliozänen Sanden (mit tonigen Schlieren) des Neoautochthon. Lebhafte Bruchtektonik in der NW-Verlängerung des Tafone-Grabens (Coquand 1848/49, Lotti 1901 u. 1910, Fornaseri 1946, Principato 1950, Dessau 1951/52, Stea 1971, Dessau et al. 1972 A u. B, Siegert 1982, Untersuchungen des Autors).

37 SCAVO S.BARBARA: Offengelassener Antimonit-Tagebau 600m NW MACCHIA CASELLA. Vererzung (Begleitminerale: Berthierit, Pyrit, akzessorisch Zinnober) in silifiziertem Calcare Cavernoso und in Macigno-Sandstein. Zahlreiche ganz ähnliche Vererzungen Mineralisationen in der engeren Umgebung finden sich im Gebiet PIAGGONE - SCERPENA - POD. 4 DELL'EBREO - POGGIO DIACCIALETTI (Siegert 1982).

38 SCERPENA: In der Umgebung von MACCHIA CASELLA und SCERPENA treten in silifizierten Störungszonen zahlreiche gangförmige, vermutlich niedrigthermale Mischsulfidvererzungen (Pyrit, Markasit, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, akzessorisch Arsenkies und Antimonit; Gangart: Quarz, Baryt) in Calcare Cavernoso und Macigno-Sandstein auf (Stea 1971, Dessau 1977, Siegert 1982). Diese Mineralisationen stehen mit großer Sicherheit in engem Zusammenhang mit den Antimonit-Vererzungen der Umgebung.

39 FOSSO CASTELLACCIO: Erbohrte Antimonit-Mineralisation in Calcare Cavernoso, bedeckt durch Flyschserien (SAMIM 1982).

40 TAFONE NORD: Offengelassener Sb-Tagebau und
41 TAFONE SÜD: Sb-Tagebau. Antimonit-Vererzung (Begleitminerale: Pyrit, Markasit, Melnikovit, Metastibnit, Zinnober, Metazinnabarit, Bleiglanz, Zinkblende, Auripigment, Realgar, Tetraedrit, Chapmanit; Gangart: Quarz, Gips, Calzit, Baryt, Fluorit) in Calcare Cavernoso und seinen Zersetzungsprodukten, in den Brekzien an der Deckenbahn zu den hangenden Flyschsedimenten und in den Mergelkalken an der Deckenbasis. Barrieregesteine sind vorwiegend die Santa Fiora Flysche. In TAFONE fand praktisch keine metasomatische Silifizierung des Nebengesteins statt; Calcare Cavernoso wurde durch hydrothermale Alteration (einige Autoren sprechen allerdings auch von Karstverwitterung) in sandigen Dolomitgrus (Cenerone) übergeführt. Die basalen Partien der hangenden Flysche wurden ebenfalls von der hydrothermalen Alteration beeinflußt (Losima). Die beiden Vorkommen liegen gemeinsam am W-Rand des Tafone-Grabens, charakterisiert durch zahlreiche synthetische Verwerfungen (Lotti 1910, Dessau 1951/52, Principato 1953, Stea 1971, Franzini et al. 1972, Dessau et al. 1972 A u. B, Schechtl 1976, Neumann 1979, Untersuchungen des Autors). In der Umgebung von Tafone wurden große Mächtigkeiten mit nicht bauwürdigen Pb-Zn-Sb-Mineralisationen (bei gleichen Anteilen zusammen etwa 0,5%) erbohrt (Dessau 1977).

42 GRETTONI: Erbohrte Antimonit-Bleiglanz-Mineralisationen in Calcare Cavernoso am W-Rand des Tafone Grabens (SAMIM 1982).

43 FOSSO LUPARA: Erbohrte Antimonit-Mineralisation in Calcare Cavernoso am E-Rand des Tafone Grabens. Sehr ähnlich MONTAUTO (SAMIM 1982).

44 MONTAUTO: Sb-Tagebau. Antimonit-Vererzung (Begleitmineral: Pyrit, Markasit, akzessorisch Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober; Gangart Calzit, Gips, Quarz) in Calcare Cavernoso, bedeckt durch Sedimente der Liguriden und des Neoautochthons und großflächigen Travertinablagerungen. Calcare Cavernoso nur teilweise silifiziert, dafür häufig Calzit-Rekristallisation (Coquand 1848/49, Lotti 1910, Stea 1971, Dessau 1972 A u. B, Dessau 1977, Untersuchungen des Autors).

Tabelle 2.2.

45 PONTE S.PIETRO: Geschlossene Mischsulfid-Mine. Mesothermale gangförmige Vererzung (Pyrit, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Tetraedrit, Bournonit) entlang brekziierter und silifizierter Störungszone in "prä-Verrucano" Sedimenten vermutlich paläozoischen Alters. In den Monti Romani und der Umgebung des Tafone Grabens treten zahlreiche diskordante Gangmineralisationen (Pyrit u.a. Sulfide, Baryt) in den Sedimenten des Prä-Verrucano, des Verrucano und in Calcare Cavernoso (dort auch häufig mit Antimonit) auf (Dessau et al. 1972A, Dessau 1977).

46 SASSO / CERVETERI: Gangförmige Fluorit-Mineralisationen mit Antimonit in liassischen Kalken, pleistozänen Trachyten und quartären Sedimenten (dort nur Fluorit) (SAMIM 1982).

47 MACCHIA BUIA / CAPANELLE: Kleine Antimonit-Mineralisationen in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso, randlich bedeckt von Santa Fiora Flyschen (SAMIM 1981, Klemm et al. 1982).

48 CAPITA / POGGIO CASTELLACCIA: Geschlossene Hg-Sb-Mine. Calcare Cavernoso überdeckt durch Flyschsedimente; mehrere Abschiebungen. Antimonit-Verezung (mit Pyrit) vorwiegend in Calcare Cavernoso, Zinnober-Mineralisationen in den Flyschen. Silifizierung nur sehr untergeordnet (häufigste Gangart Calzit); Vergrusung des Calcare Cavernoso (Cenerone) durch hydrotnermale Alteration. In der Umgebung sind mehrere kleine Sb-, untergeordnet auch Hg-Vererzungen, so z.B. bei den Case Lagaccioli bekannt (Lotti 1901, Arisi Rota et al. 1971, Dessau et al. 1972A, Dessau 1977).

49 CAPITA SÜD: Erbohrte Antimonit-Mineralisation (akzessorisch Zinnober) in Calcare Cavernoso, bedeckt durch Flyschserien (SAMIM 1982).

50 LAGO AQUATO / CAMPO DELLE MINIERE: Mehrere kleine Antimonit-Mineralisationen z.T. mit Baryt in teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso, randlich bedeckt von Flyschsedimenten (Dessau et al. 1972A, SAMIM 1982).

51 POZZO DEL LINO / POGGIO LA STREGA: Antimonit-Vererzungen in zuckerkörniger Gipsmasse in Calcare Cavernoso. Antimonit-Nadeln umgeben von einer Zinnober-Hülle. Vererzung vermutlich erst nach der Hydratation des Anhydrits. Einmaliges Vorkommen (Stea 1971, Dessau et al. 1972A, Dessau 1977).

52 POGGIO MORTAIO / Mte. ARGENTARIO: Erbohrte Antimonit-Mineralisation in Calcare Cavernoso in den Top- und Randbereichen massiver Pyrit-Vererzungen (SAMIM 1982).

53 RIO MARINA / ELBA: Akzessorische Antimonit-Mineralisationen (Gangart: Quarz, Calzit) auf Klüften und kleinen Hohlräumen in kontaktmetamorph überprägter Hämatit-Magnetit-Pyrit-Vererzung (frdl. mdl. Mitteilung C. Müller 1981).

54 PROCCHIO / ELBA: Heute unbekannte Antimonit-Mineralisation in vermutlich eozänen Sedimenten nahe dem Kontakt zu dem Mte. Capanne Pluton (D'Achiardi 1872/73, Jervis 1874, Lotti 1910, SAMIM 1982).

Tabelle 2.2.

	1	2	3	4	5	6	7	8
	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm
Sb	1,32	9,15	54,54	55,06	70,96		n.d.-Sp.	500
Fe	6,15	8,00	7,37	6,17	,0300	Sp.		5000
Zn	,127	,300	2,11	2,34	,0120			
Pb	,0090	,0100	,23	,258	<,0100		Sp.	
Hg	,1400	,0150	,361	,130	,0400			n.d.
Cu	,0010	,0030	,036	,073	,0005	Sp.	Sp.	
S			30,60	30,41	28,80			
As	,39	1,15	,63	,548	,0080	250		n.d.
Ins.+SiO2			,99	,95				
Al	,775	,575		,17				
Mn	,0465	,0730		,023				1000
Bi	n.d.	n.d.		,006		n.d.		
Ag				Sp.		300		100
Ni	n.d.	n.d.		n.d.		n.d.	Sp.-60	
Co	n.d.	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.
Sn	n.d.	n.d.		n.d.		n.d.		1000
Cd	n.d.	n.d.						1000
Ge	,0011	,0022						5
Tl	,0020	,0176			,0012		n.d.-Sp.	n.d.
Ba						Sp.		
Ga								n.d.
In								n.d.

Tab.2.3: Erzmineralgeochemie toskanischer Sb-Vorkommen. Zusammenstellung aller bekannten Literaturdaten (Sp.= Spuren, n.d.= not detected):

(1) und (2) Analysen nicht aufbereiteter Sb-Erze aus Tafone-Süd (Dessau et al. 1972A);

(3) Flotationskonzentrat aus Tafone Süd, Mittelwerte zahlreicher Analysen (Dessau et al. 1972A);

(4) Flotationskonzentrat aus Tafone Süd, meist Mittelwert aus vier Analysen (Dessau et al. 1972A);

(5) reiner Antimonitkristall aus Tafone Süd (Dessau et al. 1972A);

(6) zwei reine Antimonitkristalle aus Pereta, halbquantitativ (Dessau et al. 1969);

(7) Zinnoberkristalle aus Zolfiere (Dessau et al. 1969);

(8) Zinkblendekristall aus Scerpena, eine Probe (Dessau et al. 1972A).

Systematische Untersuchungen fehlen bisher. Die Erz- und Konzentratanalysen aus Tafone Süd zeigen den hohen Fe-Anteil (Pyrit), aber auch deutlich erhöhte Zn- und Pb-Gehalte, die auf akzessorische Zinkblende-, Bleiglanz- und untergeordnet Tetraedrit-Mineralisationen zurückzuführen sind.

3. Datenerhebung

3.1. Auswahl der Beprobungsgebiete

Die endgültige Auswahl der Gebiete, in denen Bodenbeprobungen durchgeführt wurden, ergab sich durch die Zusammenfügung und Kombination von Vorschlägen verschiedener Quellen, die zum Teil auf unterschiedlichen Ausgangsbedingungen beruhen:

- Allgemein bekannte Sb-Lagerstätten, -Mineralisationen und geochemische Sb-Anomalien.

- Neumann (1979) führte Höffigkeitsberechnungen auf Hg-Sb-Vorkommen in der südlichen Toskana durch. Die Ergebnisse beruhen auf multivariaten statistischen Auswertungen.

- Vorschläge der Arbeitsgruppe D.Klemm, K.Weber-Diefenbach, J.Wagner, C.Müller und dem Autor, die in wesentlichen Punkten auf geologisch-lagerstättenkundlichen Überlegungen beruhen.

- Von dem Prospektionsunternehmen RI.MIN., Follonica, insbesondere dem für die Sb-Prospektion verantwortlichen Mitarbeiter Dr.B.Stea, wurden weitere Vorschläge für die Bodenpro- bennahme unterbreitet.

Zahlreiche Vorschläge überdeckten sich; die endgültige Auswahl der Beprobungsgebiete wurde von D.Klemm, K.Weber-Diefenbach, J.Wagner, C.Müller und dem Autor getroffen. In Tabelle 3.1. sind die ausgewählten Beprobungsgebiete, eine geologisch-lagerstättenkundliche Kurzinformation, die Grösse der jeweiligen Gebiete und die Zahl der entnommenen Bodenproben aufgeführt.

3.2. Probennahme

Im Zeitraum Herbst 1979 bis Frühjahr 1982 wurden insgesamt 5841 Bodenproben genommen. Zur regionalen Verteilung der 47 beprobten Gebiete siehe Abbildung 3.1. Die Beprobungskampagnen wurden jeweils im Frühjahr und Herbst vorwiegend von Studentinnen und Studenten der Geologie der Universität München durchgeführt.

Die Proben wurden mit einem Erdbohrstock, maximale Bohrtiefe 100 cm, aus dem B-Horizont entnommen. War kein B-Horizont vorhanden, wurde der A-Horizont beprobt. In der Anfangsphase der Beprobung wurden in dem Gebiet CETINE SÜD die Spurenelementgehalte der verschiedenen Bodenhorizonte untersucht (Tabelle 3.2.). Detaillierte Untersuchungen zu diesem Thema berichten Siegert (1982) und Voreopoulos (1982).

Während der Beprobung wurden mit Hilfe eines Formblatts mehrere Geländevariable, die unter anderem die Probenbeschaffenheit und den geologischen Untergrund beschreiben, dokumentiert. Siehe hierzu Abschnitt 5.1.

Die Anordnung der Probenpunkte in den prospektierten Gebieten kann gegliedert werden in

- Beprobung in Form regelmäßiger rechtwinkliger Gitter mit den typischen Maschengrößen 50 x 100 und 100 x 200 m. Übersichtsbeprobungen wurden z.T. mit grüßeren, Detaillbeprobungen mit kleineren Abstäanden durchgeführt.

- Beprobung in Form einzelner unregelmäßiger Profillinien.

In den meisten Fällen wurde die Beprobung in Form regelmäßiger Gitter durchgeführt. Dies stellt insbesondere für die EDV-Verarbeitung des gewonnenen Datenmaterials eine deutliche Vereinfachung dar. Die Beprobung unregelmäßiger Profillinien wurde untergeordnet in nur niedrig indizierten Bereichen gewählt. Zu einer detaillierten Beschreibung der Probennahme siehe Klemm et al. (1982).

3.3. Probenaufbereitung

Das Probenmaterial wurde in Plastiktüten verpackt nach München transportiert. Die noch bodenfeuchten Proben wurden im Trokkenschrank bei max. 70 C drei Tage getrocknet. Diese mäßige Temperatur durfte, bedingt durch den leichtflüchtigen Charakter einiger zu analysierender Elemente (vor allem Sb), nicht überschritten werden.

Das Probenmaterial wurde durch das langsame Trocknen zu harten Massen verbacken. Diese wurden in einer Scheibenschwingmühle mit WIDIA- bzw. SILIT-Einsätzen 1 Minute zur Analysenfeinheit gemahlen ($< 60 \mu m$).

Für RFA-Analysen wurden jeweils 3,5g Probensubstanz und 1,5g Polymerisationsmittel (Präparate Somarmix und Somarblend, vertrieben durch Fa. Kontron, Eching, im Verhältnis 1:1) homogen gemischt und zu Preßtabletten weiterverarbeitet.

3.4. Analytik

Zur Durchführung der analytischen Aufgaben wurden folgende zwei Verfahren angewendet:

- Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) für Routinemessungen am gesamten Probenmaterial.

- Atomabsorbtionsspektralphotometrie (AAS), sowohl mit Flammen- als auch mit elektrothermischer Anregung im Graphitrohr zu Kontrollmessungen an ausgewähltem Probenmaterial.

3.4.1. EDRFA-Routinemessungen

Alle Röntgenfluoreszenzanalysen wurden an einem vollautomatischen energiedispersiven RFA-Systen der Fa. EG & G Instruments (ehemals ORTEC) vom Typ TEFA 6110 durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Prozessrechner-gesteuerten Probenwechsler für maximal 24 Proben. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt über einen integrierten PDB 11/04 Computer (28 Kbyte) und eine AED-Floppy Disc Einheit mit drei Laufwerken. Sämtliche Eich- und Korrekturprogramme sowie die nachfolgenden Messungen wurden von J.Wagner und dem Autor, betreut und beraten durch K.Weber-Diefenbach, durchgeführt.

Zu Grundlagen der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz siehe unter anderen Schroll (1975, 1976), Jenkins et al. (1981), und Hahn-Weinheimer et al. (1984).

3.4.1.1. Spurenelemente

Die routinemäßig analysierten Spurenelemente, die verwendeten Linien, die Nachweisgrenzen und der durch Standards abgedeckte Konzentrationsbereich sind in den Tabellen 3.3. und 3.6. angegeben. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 3.4. zusammengestellt. Zwei charakteristische Bodenprobenspektren sind in Abbildung 3.2. wiedergegeben.

Zur Eichung der Meßprogramme wurden internationale Gesteinsstandardproben verwendet. Da für hohe Sb-Gehalte keine entsprechenden Referenzproben zur Verfügung standen, wurden zur Ergänzung Laborstandards hergestellt. Hierfür wurden internationale Gesteinsstandardproben mit exakt definierten Sb-haltigen wässrigen Lösungen dotiert.

Bei der Erstellung des automatisierten Meßprogramms wird für die Standardproben mit Hilfe der Beer'schen Gleichung eine Matrixkorrektur durchgeführt. Maximal 6 "Störelemente" können dabei berücksichtigt werden. Bei der Messung der unbekannten Proben werden deren Intensitäten analog den Standardproben verarbeitet und in Konzentrationswerte umgerechnet. Die automatischen Meßprogramme müssen in der Regel alle 3 bis 6 Monate überarbeitet bzw. völlig neu erstellt werden. Für detailliertere Beschreibungen siehe auch Klemm et al. (1982). Zur Beer'schen Gleichung siehe Tabelle 3.5.

Aufgrund von Peaküberlagerungen und dem weiten Meßbereich (0 - 40 keV) sind die Analysenergebnisse von V, Cr und Co generell als halbquantitativ zu betrachten. Für die übrigen Spurenelemente gelten die in Tabelle 3.5. angegebenen Konzentrationsbereiche. Konzentrationswerte unterhalb dieses Meßbe-

reichs sind als halbquantitativ anzusehen. Sinken sie in den Bereich der Nachweisgrenze, sind nur noch qualitative Aussagen möglich. Bei sehr hohen Werten, weit oberhalb des durch Standardproben abgedeckten Konzentrationsbereiches, können durch das, für diesen Bereich nicht ausgelegte Eich- und Korrekturverfahren, deutlich überhöhte Konzentrationswerte auftreten. Diese sind lediglich als "sehr hohe" Werte oberhalb des Meßbereichs anzusehen. Eine quantitative Aussage ist nur bei genauer Kenntnis des Matrixkorrekturverfahrens unter Berücksichtigung der originalen Intensitäten möglich. Siehe hierzu auch Abschnitt 5.2. und Abschnitt 6.

3.4.1.2. Haupt- und Nebenelemente

Analysierte Haupt- und Nebenelemente und zugehörige Meßbedingungen sind in Tabelle 3.3. und 3.4. angegeben. Zur Erstellung der notwendigen Eichkurven wurden auch hier internationale Gesteinsstandardproben verwendet. Da der Chemismus der untersuchten Böden nicht völlig mit dem des verfügbaren Standardmaterials übereinstimmt (vor allem durch relativ hohe Ca-Konzentrationen der Böden), mußte der Qualitätsstandard der Analysen entsprechend gesenkt werden. Falls die Intensitäten und Konzentrationen der einzelnen Elemente innerhalb des Meßbereichs des jeweilig verwendeten Korrektur- und Meßprogramms lagen, wurde eine Analyse für verwertbar erachtet, wenn die Analysensumme zwischen 97,0 und 102,0% lag. Für die im Rahmen der Prospektion auftretenden Fragestellungen wurden diese Werte als ausreichend angesehen.

3.4.2. AAS-Kontrollmessungen

Alle AAS-Analysen wurden an einem 2-Strahl Atomabsorptionsspektrometer der Fa.Philips, Typ Pye Unicam SP 1900, durchgeführt. AAS-Kontrollmessungen für das Element Sb wurden von Frl. C.Müller durchgeführt.

Im unteren und mittleren Meßbereich (50 - 1000ppm Sb) ist die Übereinstimmung sehr gut. Bei höheren Sb-Konzentrationen liegen die AAS-Werte im Vergleich zu den RFA-Werten um ca. 30% niedriger (Klemm et al., 1982). Besonders bei höheren Spurenelementkonzentrationen sind die RFA-Werte als sehr zuverlässig anzusehen. Die Vermutung liegt nahe, daß bei den AAS-Analysen die sehr hohen Sb-Konzentrationen, bereits außerhalb des linearen Meßbereichs liegend, durch relativ geringere Extinktionssignale gedämpft wurden. Für die meisten der übrigen Spurenelemente liegen positive Systemvergleiche seit geraumer Zeit vor (siehe zum Beispiel Dehm, 1980).

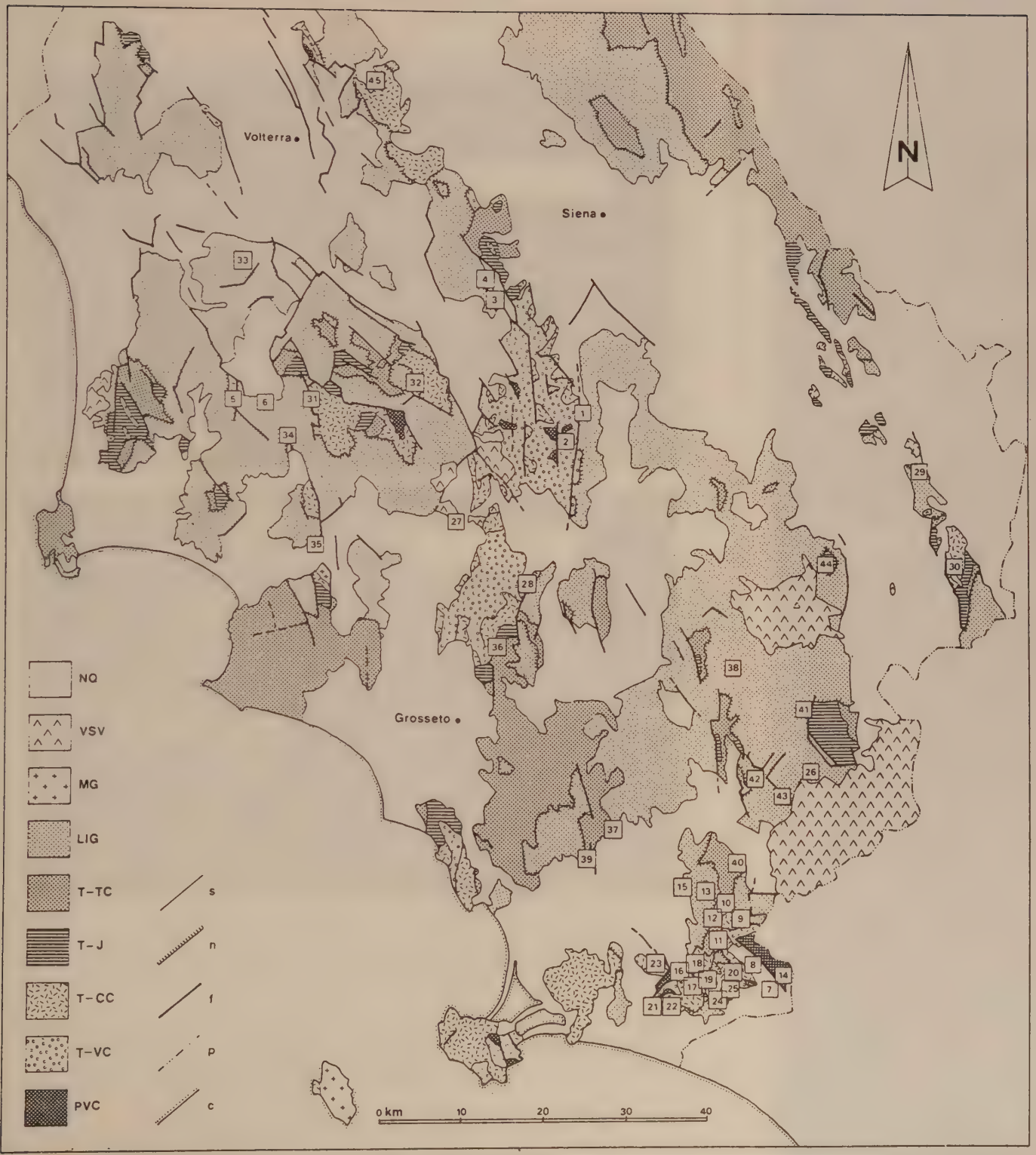


Abb.3.1: Regionale Verteilung der 47 Gebiete, in denen Bodenbeprobungen durchgeführt wurden in ihrem geologischen Rahmen. Die Gebietsnummern korrespondieren mit den Angaben in Tabelle 3.1.

Geologische Karte schematisiert und verändert nach Autori Vari (1971).

NQ = Sedimente des Neoautochthons (Miozän - Pliozän) sowie quartäre Sedimente

VSV = Vulkanite und Sulbvulkanite (Pliozän - Quartär)

MG = Plutonite (Pliozän - Quartär)

LIG = Ligurische Decke ungegliedert

T-TC = Tertiäre und kretazische Sedimente der Toskaniden

T-J = Jurassische Sedimente der Toskaniden

T-CC = Karbonatische und evaporitische Sedimente der Toskaniden (Nor - Rhät)

T-VC = Sedimente des Verrucano (Trias)

T-PVC = Paläozoikum ungegliedert

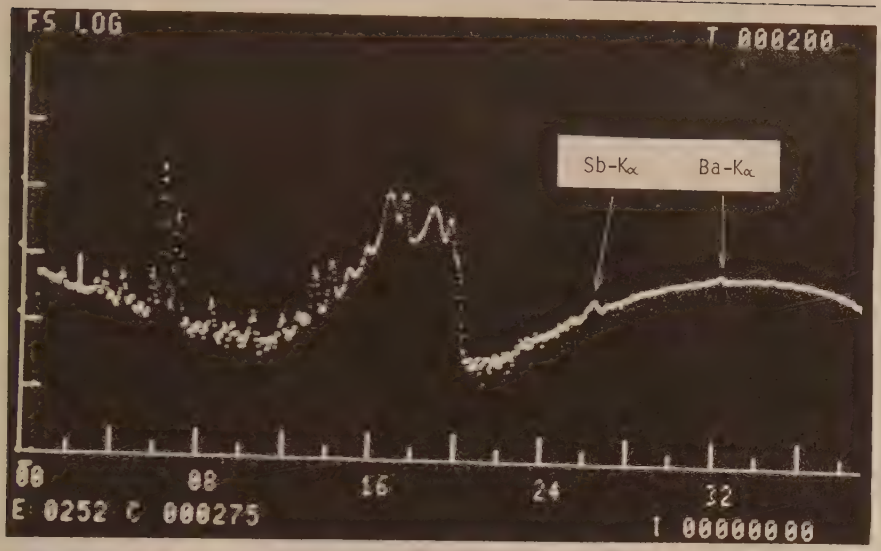
s = Schichtgrenze

n = Deckengrenze

f = Störung

p = politische Grenze

c = Küstenlinie



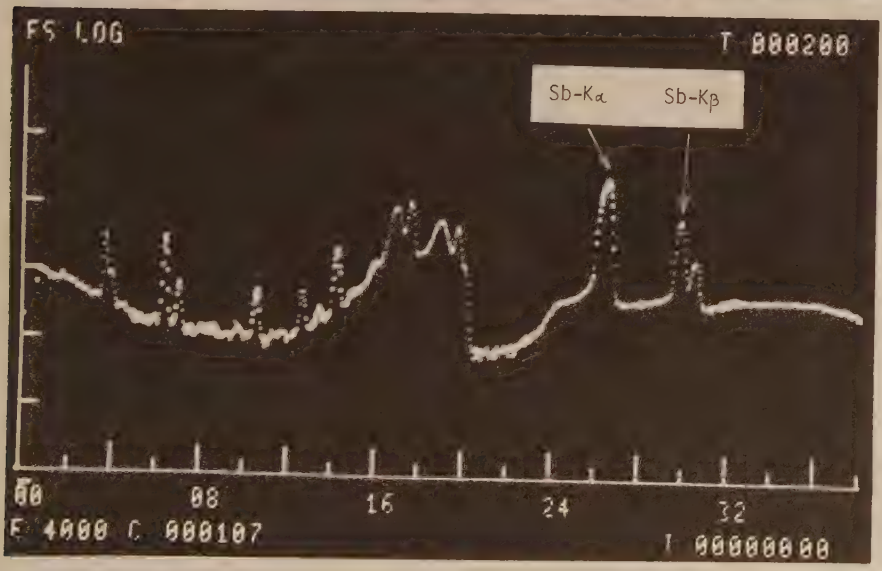


Abb.3.2: EDRFA-Monitorphotographien von zwei charakteristischen Bodenprobenspektren. Energiewerte auf der Abszisse in keV. Zu beachten ist die log-Einteilung der Intensitäten (cps) auf der Ordinate. Meßbedingungen sind in Tabelle 3.4., Meßbereiche in Tabelle 3.5.angegeben. Sb- und Ba-Peaks sind indiziert.
Die obere Abbildung zeigt ein Probenspektrum mit ca. 100ppm Sb. Bei der unteren Abildung liegt die Sb-Konzentration deutlich oberhalb des Meßbereichs, also über 3000ppm Sb. Hier wird auch ein deutlicher Sb-Kβ Peak beobachtet.

Tabelle 3.1.

Nr.	Gebietsname	Fläche	Prob	Kurzindikation
1	BAGNI DI PETRIOLO	2,6	137	N-S verlaufende Randstörungen des Horstes von Monticiano bringen triassische und ältere Gesteine der Toskana in Kontakt mit ligurischen Sedimenten. Offengelassene Antimonitgrube. Thermalwasseraustritte in unmittelbarer Umgebung.
2	FONDERIA DI SAN MARTINO	0,2	79	wie BAGNI DI PETRIOLO
3	CETINE SÜD	2,1	370	Horst von Calcare Cavernoso wird randlich von Flyschsedimenten überdeckt. Große NNW-SSE verlaufende Störung. Offengelassene Sb-Grube.
4	CETINE NORD	1,9	54	NW Verlängerung des Störungssystems von CETINE SÜD. Generell ähnliche Position wie CETINE SÜD.
5	FRASSINE I	5,0	303	Inselartige Horstposition von Verrucano, teilweise silifiziertem Calcare Cavernoso und Calcari Neri, randlich umsäumt von Sedimenten der Liguriden und des Neoautochthons. Antimonit-Mineralisationen bekannt. Thermenaustritte und Gasexhalationen in der Umgebung. NE bei Monterotondo Marittimo geothermisch hochanomaler Bereich.
5A	FRASSINE SPEZIAL	1,3	693	Engmaschige Spezialbeprobung im Bereich FRASSINE I.
6	FRASSINE II/ POGGIO ALLA PIETRA	2,0	85	Sehr ähnlich FRASSINE I. Flysche und tertiäres Neoautochthon lagern auf mesozoischen Karbonaten. Thermenaustritte und Gasexhalationen in der Umgebung.
7	MONTAUTO	7,6	146	Geringmächtige Überdeckung von Calcare Cavernoso durch quartäre Deckschichten am E-Rand des Tafone-Grabens. Aktiver Antimonitabbau in unmittelbarer Nachbarschaft. Große Bereiche mit Travertin.
8	TAFONE	8,0	213	Übersichtsbeprobung des Tafone-Grabens in der Umgebung der Sb-Gruben Tafone Nord (offengelassen) und Tafone Süd (aktiv). Die Minen selbst liegen im westlichen Grabenrandbereich.
9	PELAGONE	1,9	156	Calcare Cavernoso großteils von geringmächtiger Flyschschicht bedeckt. Nördliche Verlängerung des Tafone-Grabens. Sb-Mineralisation bekannt.
10	PODERI DEL BUFALO	1,8	58	Nachbargebiet zu PELAGONE mit sehr ähnlichen geologischen Verhältnissen.

Tabelle 3.1.

11	LA CAMPIGLIOLA	6,0	157	Mit zahlreichen Störungen durchsetzter Kontaktbereich von Calcare Cavernoso zu Flysch am N-Rand des Tafone-Grabens. Offengelassene Sb-Mine, Pb-Zn-Mineralisationen, seltene Thermalwasseraustritte.
12	S.GEROLAMO	2,2	106	Teilweise silifizierter Calcare Cavernoso, bedeckt von Macigno-Sandstein und Sedimenten der Liguriden und des Neoautochthons. Alter Antimonitabbau in unmittelbarer Nähe.
13	BOTTRO DEL INFERNO	0,6	40	Kleine Scholle von Calcare Cavernoso, allseitig von Flysch umgeben.
14	POGGIO COSTONE		71	Einzelne Profillinien über Calcare Cavernoso, Flysch und miozäne Sedimente am S-Ende der Monti Romani.
15	LA PIANACCIA		25	Nichtindiziertes Gebiet zur Ermittlung des Sb-Backgrounds.
16	LAGACCIOLI	4,8	275	In den benachbarten Probengittern LAGACCIOLI (16) bis POGGIO CASTELLACCIA (19) wird teilweise silifizierter Calcare Cavernoso von Flyschsedimenten (Santa Fiora) und miozänen Ablagerungen bedeckt. Im Großraum sind mehrere Sb- und Hg-Mineralisationen bekannt.
17	POGGIO VACCARO	1,5	112	siehe LAGACCIOLI
18	POGGIO CAPRAIO	2,6	129	siehe LAGACCIOLI
19	POGGIO CASTELLACCIA	1,5	78	siehe LAGACCIOLI
20	CAPANELLE I	0,1	21	Sehr geringmächtige, flächenmäßig begrenzte Santa Fiora Flysche überlagern teilweise silifizierten Calcare Cavernoso. Kleine Sb-Mineralisationen bekannt. Keine Erlaubnis vom Grundeigentümer zu weiterer Beprobung.
20A	CAPANELLE II			wie CAPANELLE I
21	CAPALBIO SW	1,1	95	Überdeckung von Calcare Cavernoso durch Flysche und miozäne/pliozäne Sedimente des Neoautochthons.
22	CAPALBIO SE	0,6	33	wie CAPALBIO SW
23	MARRUCHETONÈ	2,4	145	Flysche und Miozän überlagern randlich Calcare Cavernoso.
24	SCARONCIA W	1,1	50	Calcare Cavernoso, randlich bedeckt durch miozäne und ligurische Sedimente. Mehrere Sb-Mineralisationen in der weiteren Umgebung.

25 SCARONCIA E	0,8	42	wie SCARONCIA W
26 MONTEBUONO	10,0	136	Flysche der Liguriden, pliozäne Sande und Tone, Tuffe. Übersichtsbeprobung.
27 VENTURI	1,6	65	Pliozäne Vulkanite und Sedimente überlagern Calcare Cavernoso.
28 PAGANICO	15,5	393	Verrucano und Calcare Cavernoso, im W und E durch Störungen begrenzt, überlagert von einer Reihe verschiedenster tertiärer und quartärer Sedimente, am E-Rand der Monti Leoni. Sb-Oberflächenmineralisationen, offengelassene Sb-Mine, Thermalwasseraustritt.
29 CAPPUCCINI	1,4	93	Rhät- und Jurakalke, überlagert von pliozänen Sedimenten. Rücken von Montepulciano.
30 MONTE CETONA	1,4	51	wie CAPPUCCINI
31 MONTE ROTONDO	10,1	157	Calcare Cavernoso Horst wird westlich durch größere NNW-SSE und ENE-WSW verlaufende Störungssysteme von großen Flyschgebieten abgetrennt. Im NW hochthermales Gebiet von Monterondo Marittimo.
32 MONTIERI	10,5	140	Kontakt Calcare Cavernoso zu Flysch nahe dem Thermalfeld Travale.
33 MICCIANO	0,9	27	Verschiedene Flyschsedimente und Ophiolithe. Geringe Sb-Mineralisationen bekannt.
34 MASSA MARITTIMA	13,0	164	Mehrere kleine Horste von Calcare Cavernoso in großem Flyschgebiet. Pb-, Zn-, Ag-Mineralisationen bekannt. Thermalwasseraustritt.
35 CASA BIANCA	1,0	68	Calcare Cavernoso, überlagert von Flysch, beide abgedeckt durch Detritus und Alluvionen. Kermesit-Mineralisationen bekannt.
36 PRUNICCE	3,6	45	Verrucano und untergeordnet Calcare Cavernoso, randlich durch quartäre Sedimente abgedeckt.
37 POMONTE	1,6	93	Calcare Cavernoso Horst, bedeckt durch geringmächtige pliozäne Kalksande mit hohem Tonanteil. Aufgelassene, zur Zeit wieder explorierte Sb-Mine (La Zolfiere) in unmittelbarer Umgebung.
38 MONTE LABBRO		45	Verschiedene Flyschsedimente SW des Monte Amiata, nahe dem Thermalfeld Bagnore. Poröse oder klüftige Speichergesteine fehlen.

Tabelle 3.1.

39 MAGLIANO	1,6	107	Horstposition von Calcare Cavernoso, abgedeckt von geringmächtigen Nummulitenkalken. Im W durch N-S verlaufende Störung von Macigno-Sandstein abgetrennt.
40 MANCIANO	2,1	132	Verschiedene tertiäre Sedimente und pliozäne/pleistozäne Vulkanite. NW-SE verlaufendes Störungssystem. Keine potentiellen Speichergesteine aufgeschlossen. Bekannte geochemische Sb-Anomalie. Thermenaustritt.
41 SELVENA	1,3	80	Calcare Cavernoso bedeckt durch geringmächtige Flyschsedimente. Nähe der Hg-(Sb-)Grube Selvena.
42 POGGIO CAPANNE	0,7	34	Kleine Horste von Nummulitenkalk und Scisti Policromi in mächtigen Flyschserien. Fe-, Hg-, Sb-, F-Mineralisationen bekannt.
43 SAN MARTINO SUL FIORA	1,8	100	Horstposition von jurassischen Kalken, randlich abgedeckt durch eozäne Tone. Kleinräumig komplexe Geologie. Offengelassene Sb-Mine gleichen Namens in den jurassischen Kalken, derzeit wieder neu exploriert.
44 CAMPIGLIA D'ORCIA	2,0	108	Calcare Cavernoso und andere mesozoische Kalke, überdeckt von Flyschsedimenten. Thermische Anomalie.
45 CASA VAGLI	4,5	120	Plizäne Sedimente des Neoautochthons überlagern randlich Calcare Cavernoso.

Tab.3.1: In 47 ausgewählten Gebieten wurden Bodenbeprobungen durchgeführt. Die Tabelle gibt die jeweilig überdeckte Fläche (km2), die Gesamtzahl der entnommenen Bodenproben (insgesamt 5841) und eine geologische Kurzindikation des Zielgebiets wieder. Zur regionalen Verteilung der einzelnen Gebiete siehe Abbildung 3.1.

CETINE SOUTH

Distribution of trace elements at different soil horizons (ppm)

Soil Horizon	Elements										Number of Samples
	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	
A	45.8	42.4	118.6	48.7	144.7	91.7	18.1	135.7	497.7	603.6	27
B	47.5	47.8	113.7	48.1	181.7	118.3	30.7	144.9	485.9	740.5	270
C	26.9	34.4	107.7	25.7	130.1	98.5	21.4	136.9	197.8	575.2	45

Tab.3.2: Durchschnittliche Spurenelementkonzentrationen in verschiedenen Bodenhorizonten im Beprobungsgebiet CETINE SÜD. In der Anfangsphase der Beprobung wurden in einigen Fällen das gesamte Bodenprofil bis zu einer maximalen Tiefe von 1,0m in 10cm Abstäanden beprobt.
Die höchsten Gehalte werden fast durchgehend im B-Horizont beobachtet. Im A-Horizont liegen die Spurenelementgehalte ebenfalls sehr hoch, im C-Horizont ist eine sehr deutliche Abnahme zu verzeichnen.
Im Verlauf der weiteren Beprobung wurde der B-Horizont beprobt. War dieser nicht entwickelt, wurde der A-Horizont, nur im Ausnahmefall der C-Horizont gewählt.

EDXRF MEASUREMENTS

Trace Elements	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba
Major and Minor Elements	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3				

Tab.3.3: Spurenelemente und Haupt- und Nebenelemente, die routinemäßig mit EDRFA bestimmt wurden. Die 13 Spurenelemente, sowie die 10 Haupt- und Nebenelemente wurden jeweils simultan bestimmt. Zu den Meßbedingungen siehe Tabelle 3.4.

EDXRF (TEFA 6110) : Conditions of Analysis

	Tube	Filter	Tube Current	Tube Tension	Range keV	Time s
Major and Minor Elements	Mo	none	200uA	10kV	0-10	100-200
Trace Elements	Mo	MO	100uA	45kV	0-40	200-400

Tab.3.4: EDRFA-Meßbedingungen für Haupt- und Nebenelementmessungen und Spurenelementanalysen.

$$C_{(X)} = K_1 + K_2 * I_{(X)} * EXP(K_3 * (I_{(Y_1)} - K_4) + \ldots + (K_{13} * (I_{(Y_6)} - K_{14}))$$

Tab.3.5: Die verwendeten Korrekturprogramme der EDRFA basieren auf der Beer'schen Gleichung. Der Einfluß von maximal 6 Störelementen (Y1 - Y6) wird bei der Umrechnung der Intensitäten (I) des zu bestimmenden Elementes (X) in einer Exponentialgleichung zur Basis e (EXP) berücksichtigt. Die bis zu 14 Konstanten (K1 - K14) werden bei der Aufstellung von Eichgeraden in einem iterativen Verfahren ermittelt.

Element	Linie	Energie (keV)	C-MDL (ppm)	Standard-Bereich (ppm)
V	K α	4,952	16	3 - 250
Cr	K α	5,414	12	6 - 250
Co	K α	6,930	10?	2 - 42
Ni	K α	7,477	8	3 - 160
Cu	K α	8,047	7	5 - 67
Zn	K α	8,638	7	10 - 250
Rb	K α	13,394	3	12 - 530
Sr	K α	14,164	2	10 - 990
Y	K α	14,957	4	12 - 740
Zr	K α	15,774	7	300 - 1200
Sb	K α	26,357	21	3 - 3000
Ba	K α	32,191	170	100 - 1300
Pb	L α	10,549	5	5 - 440

Tab.3.6: EDRFA-Spurenelementanalysen: Verwendete Linien und zugehörige Energiewerte, Nachweisgrenze (C-MDL) und von Standardproben abgedeckter Konzentrationsbereich. Nach Kaiser und Specker (1956) gilt ein Element als sicher nachgewiesen, wenn die Intensität seiner stärksten koinzidenzfreien Linie größer ist als die dreifache Standardabweichung des Untergrundes. Diese in der optischen Spektralanalyse allgemein gültige Forderung trifft auch für die RFA zu. Da bei dem verwendeten EDRFA-Sytem die Impulzahl über das gesamte Meßfenster integriert wird, wurde die Nachweisgrenze nach Jenkins et al. (1981) berechnet. Dazu Hahn-Weinheimer et al. (1984): "Bei EDRFA wird die niedrigste nachweisbare Konzentration (Concentration at the minimum detectable limit = C-MDL) oft als Funktion der für das gewählte Meßzeitintervall erhaltenen Impulszahl für den Untergrund (Nu) und des Wirkungsgrades des EDRFA-Systems ( ), ausgedrückt in Impulszahl pro Meßzeitintervall und pro ppm, für eine statistische Sicherheit von 95% angegeben: C-MDL = (1,65 * $\sqrt{2 * Nu}$) / ε " und: " Die Konzentrationsangabe für die Nachweisgrenze ist keine scharfe Grenze, sondern ein Grenzbereich. In diesem Grenzbereich beträgt die relative Standarabweichung etwa 50% ".

Aus der Tabelle wird deutlich, daß unter den verwendeten Meßbedingungen im Bereich von 10 - 20 keV die Nachweisgrenzen besonders niedrig liegen. "In der Praxis der RFA hat sich neben dem rein statistischen Begriff der Nachweisgrenze noch derjenige des 'wahren Schwellenwertes' (true threshold level) eingebürgert" (Hahn-Weinheimer et al. 1984). Russ et al. (1978 A und 1978 B) nehmen dafür den dreifachen Wert der Nachweisgrenze gemäß obiger Definition.

4. Datenverarbeitung

Die rasche technologische Entwicklung auf dem Gebiet der geochemischen Analytik führt zum Durchsatz immer größerer Probenzahlen und damit zu Mengen von geochemischen Daten, die ohne Anwendung der elektronischen Datenverarbeitung, also manuell, nicht mehr in sinnvoller Weise auszuwerten sind. Wie bereits erwähnt, beträgt die Anzahl der in dieser Untersuchung verarbeiteten Bodenproben 5841. Pro Probe wurden bis zu 33 Variable bestimmt und dokumentiert. Eine effektive statistische Auswertung dieses gesamten Datenmaterials ist nur durch die Nutzung moderner Computeranlagen und Programmpakete möglich.

Wie aus den folgenden Abschnitten deutlich wird, sind die zu verarbeitenden Daten relativ komplex strukturiert. Verschiedene Datentypen fielen in unterschiedlicher Menge zu verschiedenen Zeitpunkten während der Untersuchung an. Durch Anwendung des flexiblen Datenbank-Systems SIR (Programbeschreibung siehe Robinson et al. 1979 und 1980) war eine sinnvolle Erfassung und Verarbeitung möglich. Für höhere statistische Auswertungen wurden meist die Programmpakete SPSS (Programmbeschreibung siehe Nie et al. 1975, Hull und Nie 1981, Beutel et al. 1980) und BMDP (Programmbeschreibung siehe Dixon et al. 1981 und Bollinger et al. 1983) verwendet. Ergänzt wurden diese Programmsysteme durch im Hause erstellte kleinere Programme zur Bearbeitung spezieller Aufgaben.

Alle Arbeiten im Bereich der elektronischen Datenverarbeitung wurden am Leibniz-Rechenzentrum (LRZ) der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München durchgeführt. Die erwähnten Programmpakete SIR, SPSS und BMDP sind in der Programmbibliotnek des LRZ den Benutzern zugänglich. Der Aufbau der Datenbank und die statistische Auswertung des gesamten Probenmaterials für die vorliegende Dissertation wurden vom Autor durchgeführt. Gebietsbezogene Einzelauswertungen (siehe Klemm et al. 1982) wurden von J.Wagner in Zusammenarbeit mit dem Autor erstellt. erstellt.

4.1. Datenerfassung

Im Lauf der Untersuchung wurden folgende Datentypen ermittelt und dokumentiert:

- Geländedaten: Während der Beprobung im Gelände wurden 10 wichtige Merkmale der einzelnen Proben und Probenpunkte zahlenmäßig erfaßt und in ein Datenblatt eingetragen. Da sämtliche Geländedaten bei der Probennahme gleichzeitig dokumentiert wurden, bilden sie einen Datenblock. Dokumentierte Größen sind zum Beispiel der Bodenhorizont, aus dem die Probe entnommen wurde, oder der Anteil an organischem Material in der Probe.

- EDRFA Haupt- und Nebenelementanalysen: Die analysierten 10 Elemente wurden simultan bestimmt, fielen somit immer als ein Block zur Weiterverarbeitung an.

- EDRFA Spurenelementanalysen: Die 13 bestimmten Elemente wurden simultan bestimmt. Diese Daten bilden einen weiteren Block.

- AAS Spurenelementanalysen: Aufgrund der guten Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden nur wenige ergänzende AAS-Analysen durchgeführt (siehe auch Abschnitt 3.4.). Es erschien im Gegensatz zur ursprünglichen Planung nicht sinnvoll, diese Daten in die elektronische Datenverarbeitung zu übernehmen.

Im Lauf der Untersuchung wurden also verschiedene Datentypen zu verschiedenen Zeiten in meist unterschiedlicher Zahl jeweils in Form ganzer Blöcke gewonnen. Aus diesen Gründen war es wünschenswert ein 'nicht-rechteckiges' Datenbanksystem, das die Möglichkeit zu einem hierarchischem Aufbau bietet, als Grundstein der elektronischen Verarbeitung der Daten zu benützen. Abbildung 4.1. veranschaulicht den Unterschied zwischen einem 'rechteckigen' und einem 'nicht-rechteckigen' Aufbau einer Datenbank.

Bis vor wenigen Jahren wurden die meisten Datenbanksysteme für Anwendungen im Bereich der Wirtschaft konzipiert.

Das Scientific-Information-Retrieval System (SIR), entwickelt von der SIR Inc. in Evanston, Illinois, wurde so konzipiert, daß es auch den Anforderungen naturwissenschaftlicher Problemstellungen gerecht wird. SIR ist ein hierarchisch aufgebautes, 'nicht-rechteckiges' Datenbanksystem mit einem hohen Grad an Flexibilität und Variabilität. Sehr wertvoll ist die Möglichkeit, große bekannte Statistikprogrammpakete, wie BMDP und SPSS, relativ direkt und einfach mitbenutzen zu können. Auch sind Syntax und Semantik von SIR der SPSS- und BMDP-Sprache weitgehend angeglichen. Gegenüber diesen reinen Statistikpaketen bietet SIR die Möglichkeit eines komplizierteren Aufbaues der Daten. Die Möglichkeiten zur Datentransformation, Datenauswahl und der Manipulation ganzer Datengruppen sind viel weiter gefaßt, wie z.B. bei SPSS oder BMDP. Darüberhinaus bietet SIR nahezu ideale Voraussetzungen zu interaktivem Arbeiten am Computer. Aus diesen Gründen wurde für die vorliegende Untersuchung das Datenbanksystem SIR verwendet.

Abbildung 4.2. zeigt schematisch den Aufbau der angelegten SIR-Datenbank. Jede Probe ist ein sogenannter Fall (case). Zu jedem Fall existieren gewöhnlich mehrere Datenblöcke (recods). Die verschiedenen Datentypen, zum Beispiel Geländedaten von Bodenproben, wurden in verschiedenen Datenstapeln (record types) abgespeichert:

- Geländedaten wurden während der Probennahme im Gelände erfaßt. Für jede Probe gibt es also immer nur einen Block Geländedaten.

- EDRFA Haupt- und Nebenelementanalysen wurden jeweils simultan gemessen und bilden einen Datenblock. Wurde jedoch eine Probe mehrfach aufbereitet oder mehrfach analysiert, so entstanden mehrere Datenblöcke pro Probe. Durch Einführung der Sortiervariablen

  - Aufbereitungsindex (dokumentiert verschiedene Aufbereitungsverfahren)

  - Tablettennummer (Erstellung mehrerer Preßlinge von einer Probe)

  - Analysennummer (Mehrfachanalysen einer Presstablette)

  und der Probennummer als 1. Sortiervariable kann jede einzelne Analyse eindeutig identifiziert und angesprochen werden.

- EDRFA Spurenelementanalysen wurden analog den Haupt- und Nebenelementanalysen erfaßt und abgespeichert. Originale und transformierte Werte (siehe Abschnitt 6) wurden jeweils in getrennte Datenstapel (record types) eingegeben.

Die Weiterverarbeitung der Daten innerhalb der Datenbank erfolgte durch

- die Verarbeitung eines einzelnen Datenstapels oder durch

- die Verarbeitung eines oder mehrerer Datenstapel in Abhängigkeit weiterer Datenstapel.

Für weitere anwendungsbezogene Informationen zu dem Datenbanksystem SIR siehe Dehm (1984).

4.2. Datenauswertung

Abbildung 4.3. zeigt schematisch den Ablaufplan der Probenauswertung durch elektronische Datenverarbeitung. Im wesentlichen wurden dabei die miteinander kompatiblen Programmpakete SIR, SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) und BMDP (Biomedical Computer Programs) verwendet. Ergänzend fanden im eigenen Haus entwickelte Programme zur Erfüllung spezieller Problemstellungen Anwendung. Zu den einzelnen Auswertungen siehe Abschnitt 7.

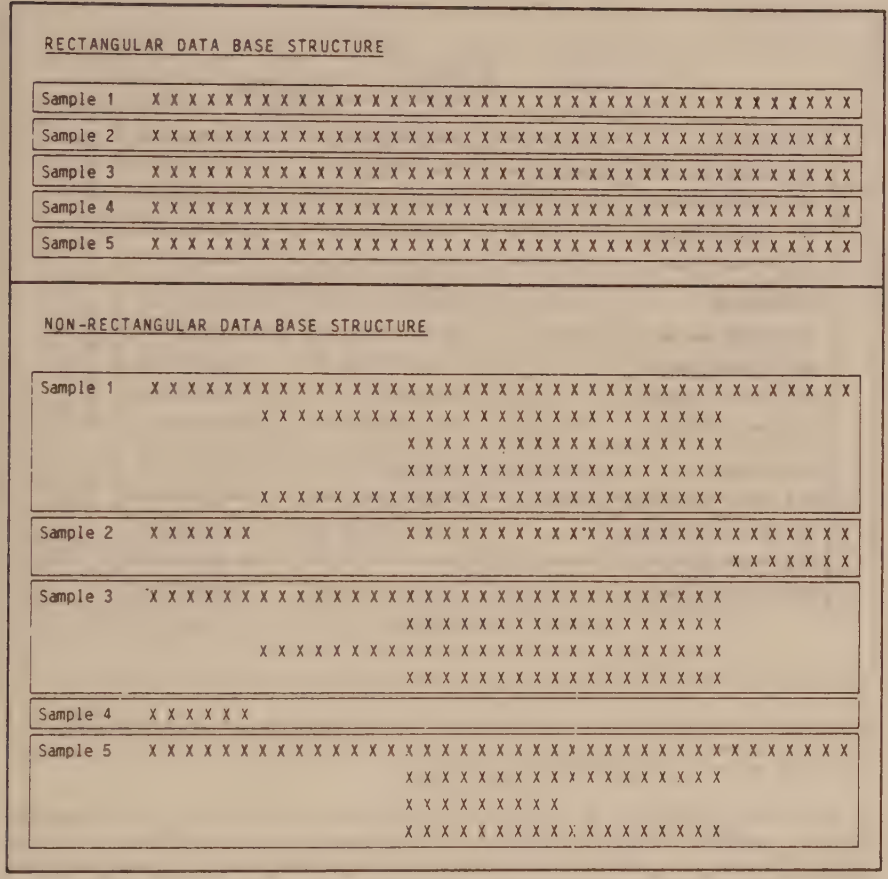


Abb.4.1: Schematisches Diagramm zur Veranschaulichung des Aufbaus einer rechteckig (oben) und einer nicht-rechtwinklig (unten) angelegten Datenbank. Geringe Flexibilität und Variabilität sind die Kennzeichen einer rechteckigen Datenbank: Beim nachträglichen Abspeichern zusätzlicher Proben müssen die Werte für alle Variablen entweder bereits vorhanden sein oder als fehlend gesetzt werden. Umgekehrt müssen beim Hinzufügen einer Variablen die Werte für alle Proben vorhanden sein oder wiederum als fehlend gesetzt werden. In einer Datenbank mit nicht-rechtwinkligem Aufbau dagegen können für jede Variable jeder Probe zu jeder Zeit Daten eingegeben oder korrigiert werden. Die Flexibilität eines derartigen Systems ist sehr groß. Änderungen fast jeder Art, sowohl am Dateninhalt als auch (mit Einschränkungen) an der Datenbankstruktur können einfach und schnell durchgeführt werden.

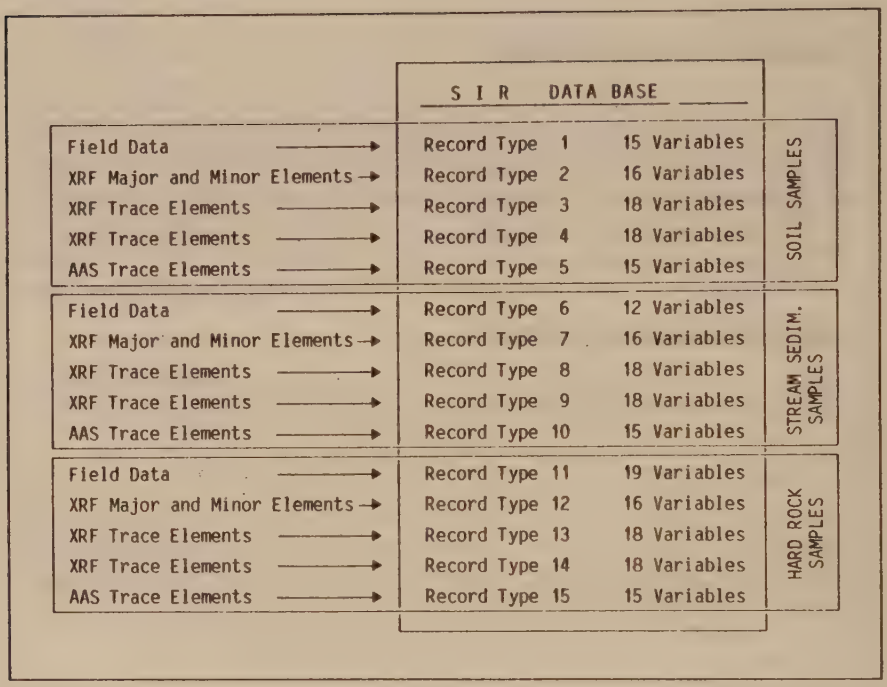


Abb.4.2: Schematischer Aufbau der angelegten SIR-Datenbank. Verschiedene Datentypen werden in verschiedenen Datenstapeln (record types) abgespeichert.

Aufbau der gesamten Datenbank durch den Autor; die vorliegende Arbeit umfaßt lediglich die vom Verfasser durchgeführten Untersuchungen an den Bodenproben. Bachsedimentproben wurden von Delakowitz (1982), Hartgesteinsproben von C.Müller (1984) ausgewertet.

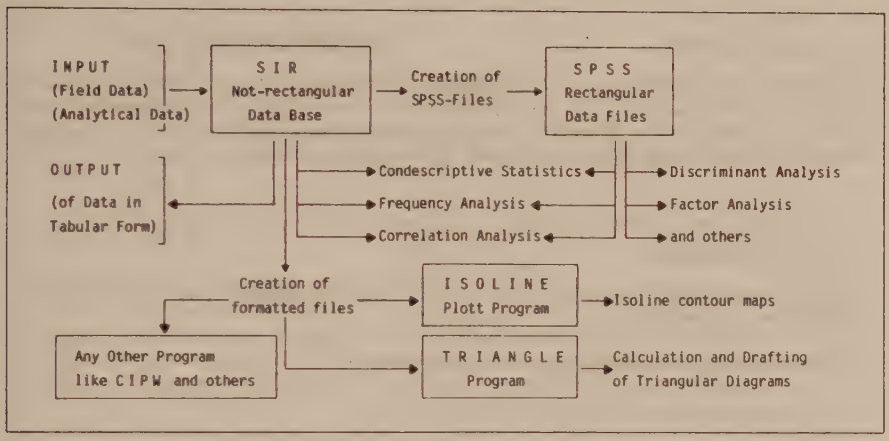


Abb.4.3: Fließdiagramm zur EDV-Auswertung. Eine der wichtigsten Eigenschaften des SIR-Datenbanksystems ist die Möglichkeit direkt neutrale, beliebig formattierte Dateien, direkt SPSS- und BMDP-Dateien zu kreieren. Die Programmpakete SIR, SPSS und BMDP sind in der Programmbibliothek des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften allen Benutzern zugänglich. Die übrigen Programme wie ISOLINE, TRIANGLE, CIPW u.a. wurden im Hause erstellt.

5. Datenbestand

Die Aufnahme des Datenbestandes ist wichtiger Ausgangspunkt für die Auswertungen in Abschnitt 7 und die Datentransformation in Abschnitt 6. Zur Veranschaulichung wird der Datenbestand anhand von Tabellen und Histogrammen dargestellt.

5.1. Geländedaten

Die während der Probennahme im Gelände dokumentierten 10 Parameter beschreiben

- die eigentliche Probenbeschaffenheit
- den geologischen Untergrund
- die Geländemorphologie und
- die Art der Bodennutzung

am jeweiligen Beprobungspunkt. Die Geländevariablen sind nominal- oder ordinalskaliert. Die Tabellen 5.1. bis 5.9. geben die Häufigkeitsverteilungen und gleichzeitig die Kodierung der Geländevariablen wieder. Die Zahl der mit Geländevariablen dokumentierten Proben schwankt zwischen 5486 und 5828. Während der Probennahme wurden also für 0,5-6% der der Bodenproben keine Geländevariablen dokumentiert. Diese Datenlücken sind gleichmäßig über den gesamten Datenbestand verteilt.

5.1.1. Geländemorphologie

Die Geländemorphologie wurde während der Beprobung mit Hilfe der Variablen TOPO in 7 Gruppen klassifiziert. Die Auswertung der Häufigkeitsanalyse in Tabelle 5.1. repräsentiert die charakteristische Morphologie der Toskana.

5.1.2. Bodennutzung

Die Bodennutzung wurde durch die Geländevariable NUTZ dokumentiert (Tabelle 5.2.). Der hohe Macchia-Anteil spiegelt die in noch größeren Arealen unerschlossene Toskana wider. Gerade diese schwer zugänglichen Gebiete sind von lagerstättenkundlicher Seite weniger gut untersucht, zumal die Sb-Mineralisationen keine geophysikalischen Voruntersuchungen aus Flugzeug/Helikopter zulassen.

5.1.3. Probenbeschaffenheit

Die eigentliche Probenbeschaffenheit wurde durch 5 Variable beschrieben:

- PROFIL dokumentiert den beprobten Bodenhorizont (Tabelle 5.3.)
- ZUSAMM beschreibt die Gesamtzusammensetzung der Probe (Tabelle 5.4.)
- ORGMAT gibt den geschätzten Anteil an 'organischem Material' (makroskopisch erkennbare Pflanzenwurzeln, Abfall, Vegetationsrückstände, Ernterückstände, Körpersubstanz der Bodenorganismen und deren Verwesungsprodukte, jedoch keine Produkte der Humifizierung) in Prozent wieder (Tabelle 5.5)
- FARBE klassifiziert grob die Bodenfarbe (Tabelle 5.6.). Die Farbe wurde ebenfalls im Gelände an den noch bodenfeuchten Proben bestimmt.
- FEUCHT gruppiert die Bodenfeuchtigkeit in 5 Klassen (Tabelle 5.7.)

5.1.4. Geologischer Untergrund

Der geologische Untergrund am Probenahmepunkt wurde durch die beiden Variablen LIEGEND und GESTEIN dokumentiert.

- LIEGEND beschreibt das Material direkt unter der Probe (Tabelle 5.8.) und korrespondiert häufig mit der Variablen ZUSAMM, die die Gesamtzusammensetzung der Probe beschreibt.
- GESTEIN bezeichnet die im Liegenden der Bodenproben anstehende Gesteinseinheit (Tabelle 5.9.).

5.2. Spurenelementanalysen

Der originale Datenbestand ist mit Hilfe von Häufigkeitsverteilungen in Histogrammform in den Abbildungen 5.1. bis 5.13. veranschaulicht. Mehrfachanalysen wurden für diese und alle folgenden Auswertungen gemittelt.

Einige der Abbildungen 5.1. bis 5.13. bestehen aus drei einzelnen Histogrammen:

- Darstellung aller 5841 gemittelten Messungen. Diese Daten stammen von Proben sowohl aus Sb-anomalen Gebieten wie aus Probengebieten, in denen nur Sb-Konzentrationen im Backgroundbereich bestimmt wurden. Alle Proben, sowohl mit 'anomalem' Spurenelementchemismus, wie mit 'normalen' Spurenelementkonzentrationen wurden zusammengefaßt. Die Gesamtdatenmenge ist für alle 13 Spurenelemente darge-

stellt.

- Darstellung der Spurenelementkonzentrationen aller 330 Proben aus den 3 Probengittern S.GEROLAMO, PELAGONE, und POD.BUFALO. Die 3 benachbarten Gebiete zeigen deutlich erhöhte Sb-Gehalte. Die Histogramme der Elemente Zn, Sr, Sb, Ba und Pb zeigen bimodale Verteilung. Bei Y und Zr wird im Vergleich zu der Verteilung aller Daten geringerer Exzess durch einen größeren Anteil erhöhter Konzentrationswerte beobachtet.

- Darstellung der Spurenelementwerte aller 108 Proben aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend nur sehr niedrigen Sb-Gehalten. Die Histogramme für die Elemente Zn, Sr, Y, Sb, Ba und Pb entsprechen weitgehend der Verteilung aller Daten, lediglich der Exzess ist deutlich größer. Die Zr-Konzentrationen in CAMPIGLIA D'ORCIA sind deutlich unterdurchschnittlich; die Histogrammform entspricht jedoch ebenfalls der Verteilung aller Daten.

Die beiden letzten Darstellungen geben somit bereits erste Hinweise auf die geochemisch mit Sb positiv verknüpften Elemente.

5.3. Haupt- und Nebenelementanalysen

Neben den routinemäßigen Spurenelementmessungen am gesamten Probenmaterial wurden Haupt- und Nebenelementanalysen an 262, durch Zufall gewählten Bodenproben aus den Gebieten BAGNI DI PETRIOLO, CETINE SÜD und FRASSINE I durchgeführt.

Der Datenbestand ist in Tabelle 5.10. durch einige deskriptive statistische Größen erfaßt. Aufgrund des nur geringen Aussagewertes (siehe Auswertungen in den Folgeabschnitten) wurde auf die Durchführung zusätzlicher Analysen verzichtet.

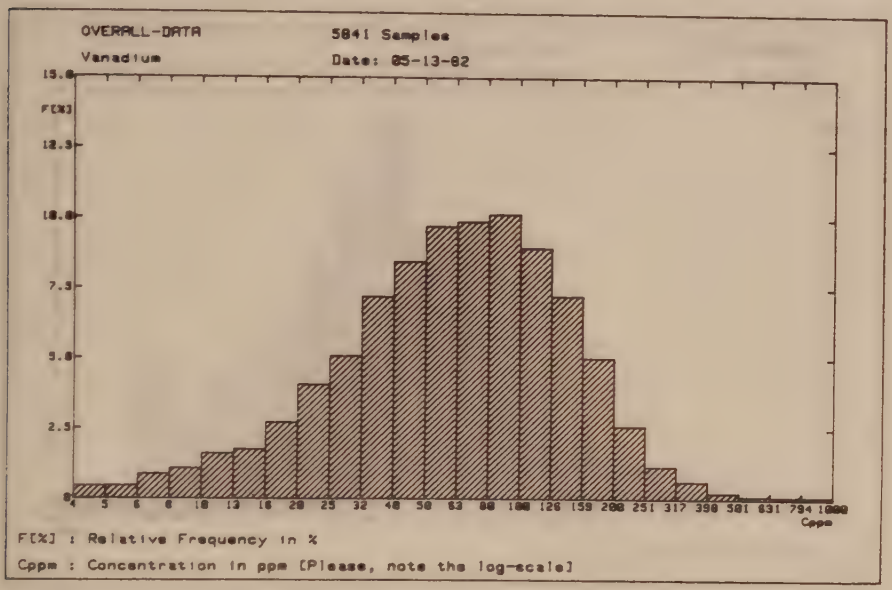


Abb.5.1: Häufigkeitsverteilung von Vanadium. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte obernhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).
x = 73ppm, s = 65, sk = 1,50, wu = 10,4%, wo = 0,1%

Abb.5.2: Häufigkeitsverteilung von Chrom. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert.
x = 112ppm, s = 99, sk = 1,15, wu = 11%, wo = 6,9%

Abb.5.3: Häufigkeitsverteilung von Kobalt. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert.
x = 17ppm, s = 13, sk = 1,65, wu = 2,2%, wo = 0,2%

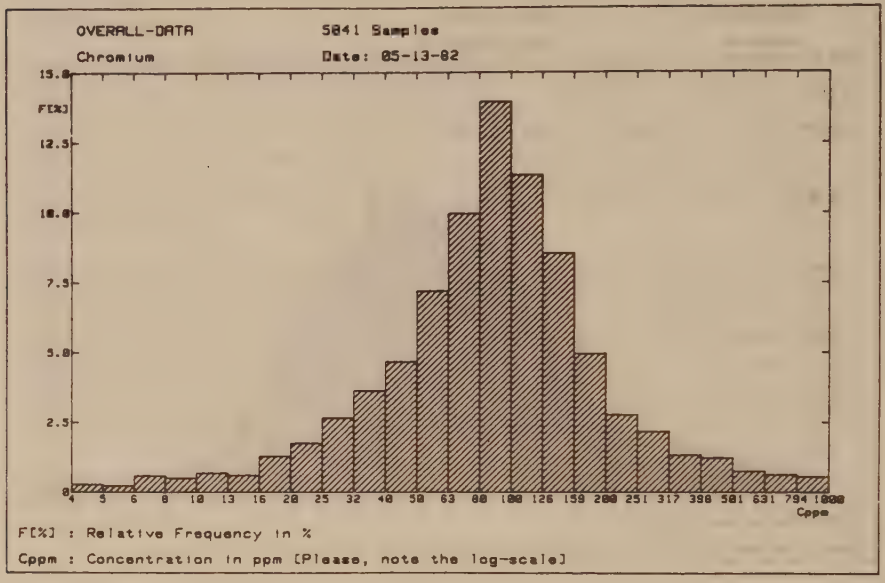


Abbildung 5.2.

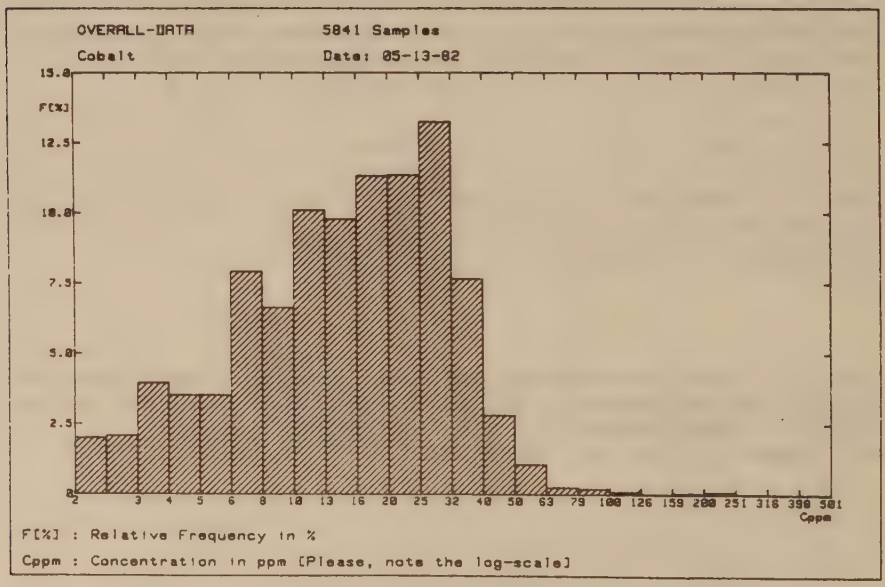


Abbildung 5.3.

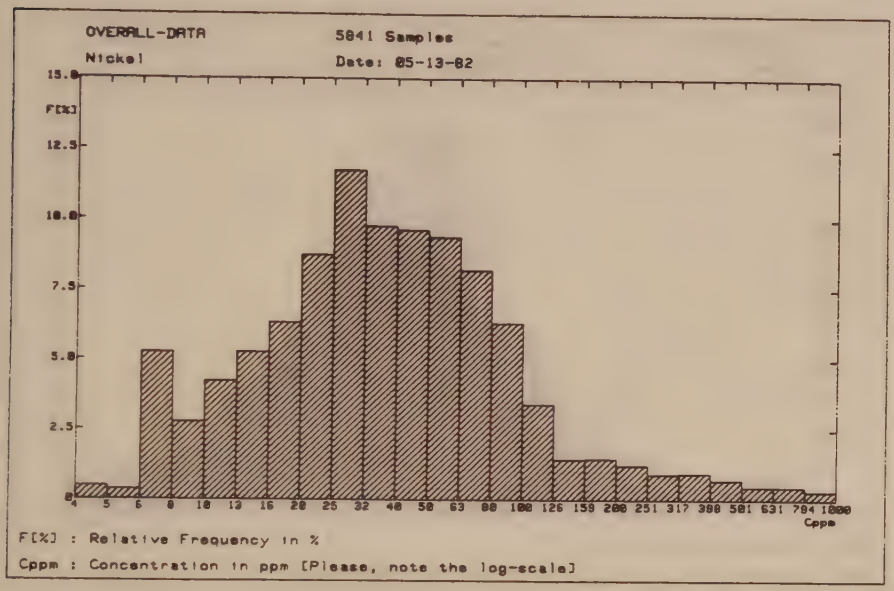


Abb.5.4: Häufigkeitsverteilung von Nickel. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).
x = 53ppm, s = 52, sk = 2,04, wu = 0,1%, wo = 0,4%

Abb.5.5: Häufigkeitsverteilung von Kupfer. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert.
x = 50ppm, s = 22, sk = 0,33, wu = 1,6%, wo = 3,7%

Abb.5.6: Häufigkeitsverteilung von Rubidium. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert.
x = 145ppm, s = 76, sk = 3,43, wu = 0,7%, wo = 1,3%

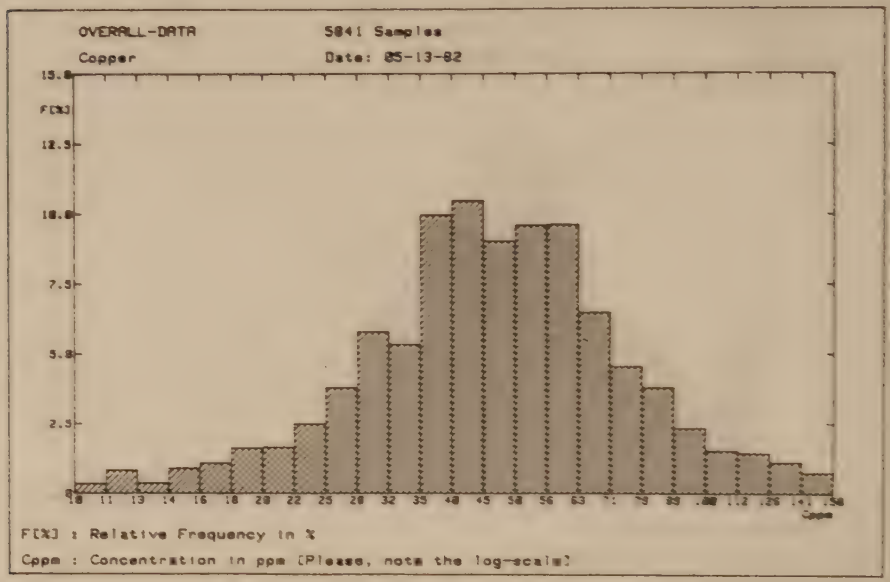


Abbildung 5.5.

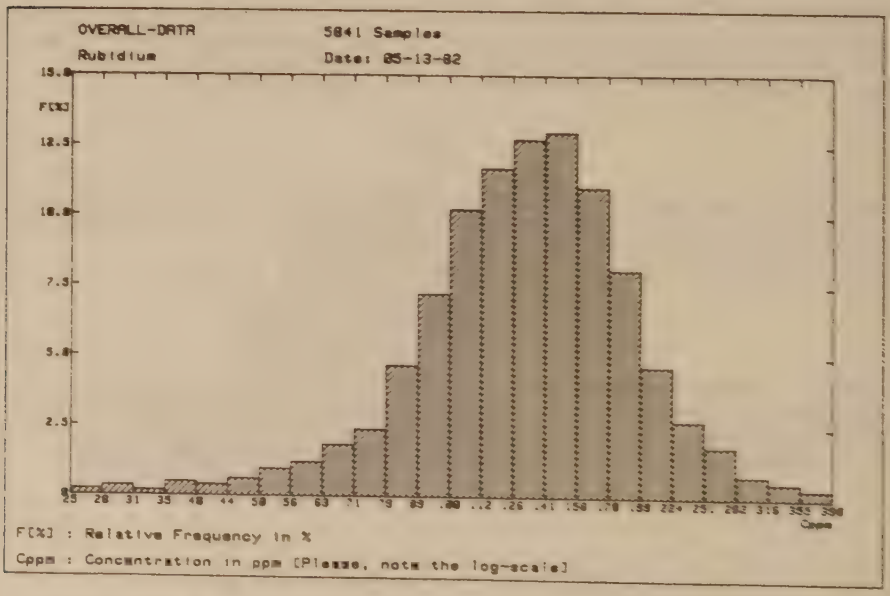


Abbildung 5.6.

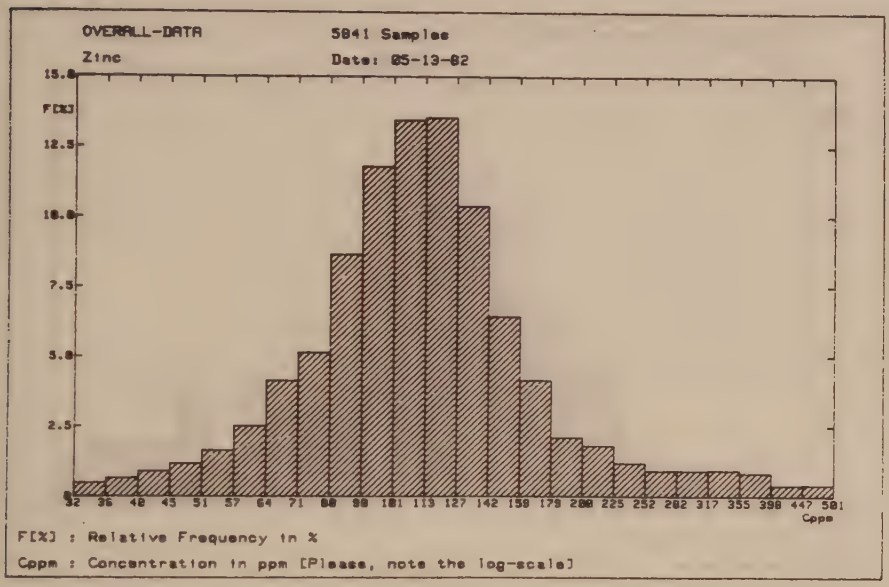
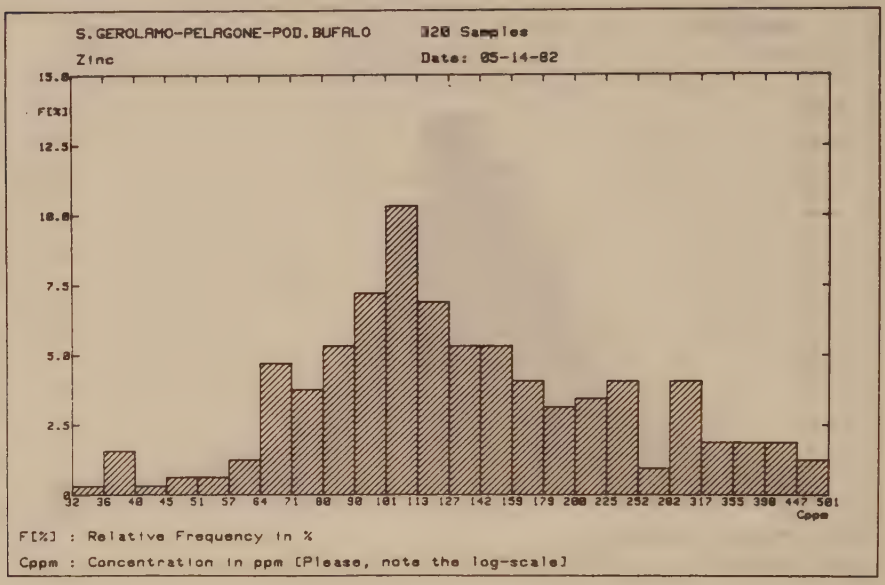


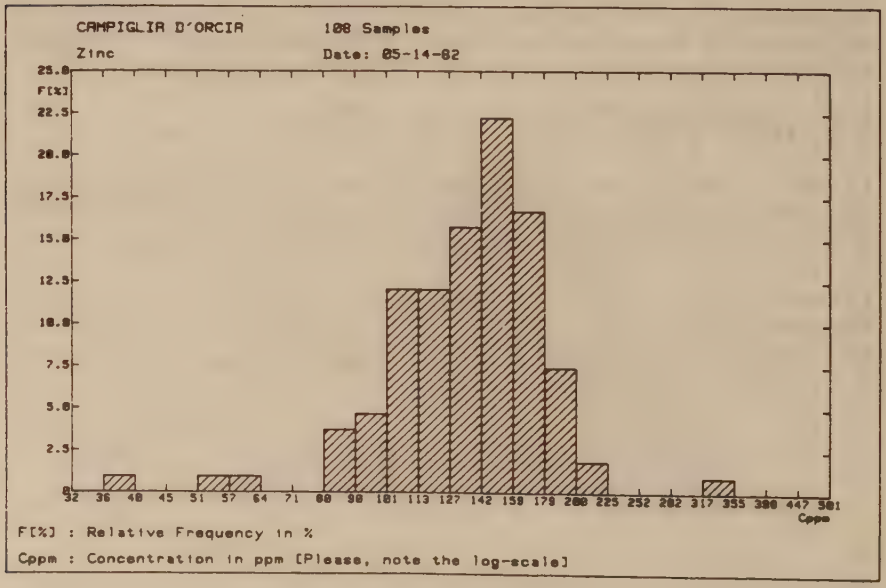
Abb.5.7: Häufigkeitsverteilung von Zink. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).

Oben: Häufigkeitsverteilung aller Zn-Werte.
x = 123ppm, s = 68, sk = 1,70, wu = 2,8%, wo = 2,9%

Folgende Seite oben: Häufigkeitsverteilung der Zn-Werte aus den benachbarten Gebieten S.GEROLAMO, PELAGONE und POD.BUFALO, drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten.
x = 145ppm, s = 102, sk = 0,67, wu = 13,1%, wo = 6,9%

Folgende Seite unten: Häufigkeitsverteilung der Zn-Werte aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend niedrigen Sb-Gehalten im Background-Bereich.
x = 138ppm, s = 37, sk = 1,04, wu = 0%, wo = 0%


S.GEROLAMO-PELAGONE-POD.BUFALO
328 Samples
Zinc
Date: 05-14-82
F[%]
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
32 36 40 45 51 57 64 71 80 90 101 113 127 142 159 179 200 225 252 282 317 355 398 447 501
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]


CAMPIGLIA D'ORCIA
100 Samples
Zinc
Date: 05-14-82
F[%]
25.0
22.5
20.0
17.5
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
32 36 40 45 51 57 64 71 80 90 101 113 127 142 159 179 200 225 252 282 317 355 398 447 501
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]

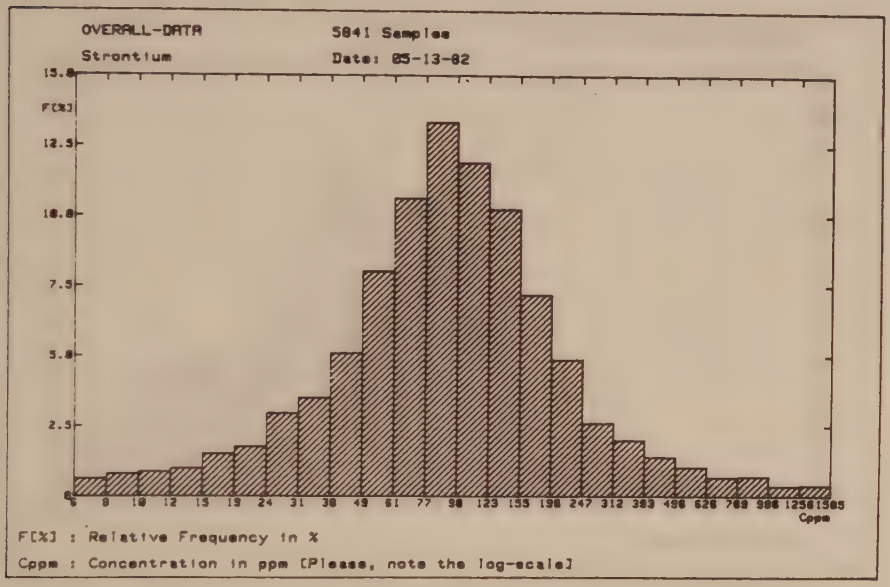
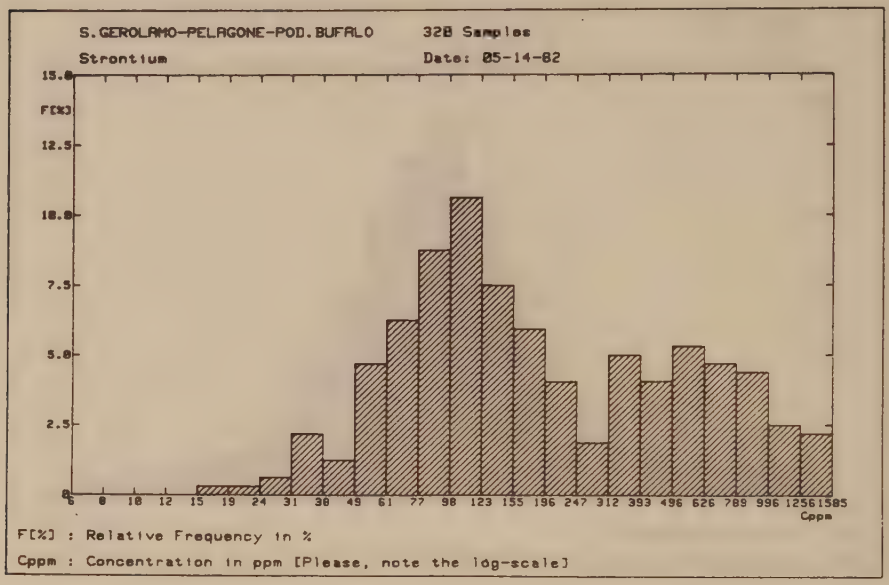


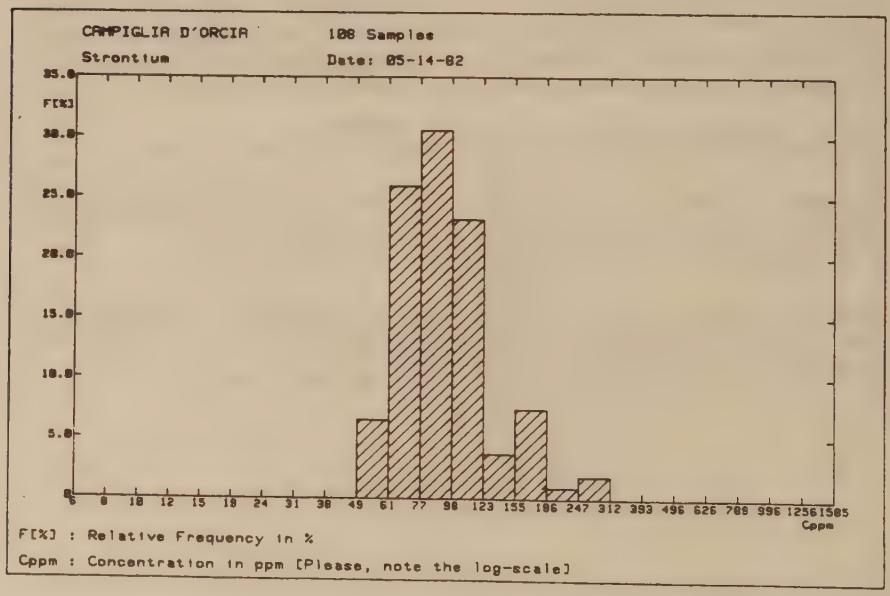
Abb.5.8: Häufigkeitsverteilung von Strontium. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).

Oben: Häufigkeitsverteilung aller Sr-Werte.
x = 160ppm, s = 227, sk = 3,20, wu = 3,7%, wo = 3,1%

Folgende Seite oben: Häufigkeitsverteilung der Sr-Werte aus den benachbarten Gebieten S.GEROLAMO, PELAGONE und POD.BUFALO, drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten.
x = 447ppm, s = 414, sk = 0,68, wu = 0%, wo = 17,5%

Folgende Seite unten: Häufigkeitsverteilung der Sr-Werte aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend niedrigen Sb-Gehalten im Background-Bereich.
x = 100ppm, s = 41, sk = 2,32, wu = 0%, wo = 0%


S.GEROLAMO-PELAGONE-POD.BUFALO
328 Samples
Strontium
Date: 05-14-82
F[%]
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
6 8 10 12 15 19 24 31 38 49 61 77 98 123 155 196 247 312 393 496 626 789 996 1256 1585
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]


CAMPIGLIA D'ORCIA
108 Samples
Strontium
Date: 05-14-82
F[%]
35.0
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0
6 8 10 12 15 19 24 31 38 49 61 77 98 123 155 196 247 312 393 496 626 789 996 1256 1585
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]

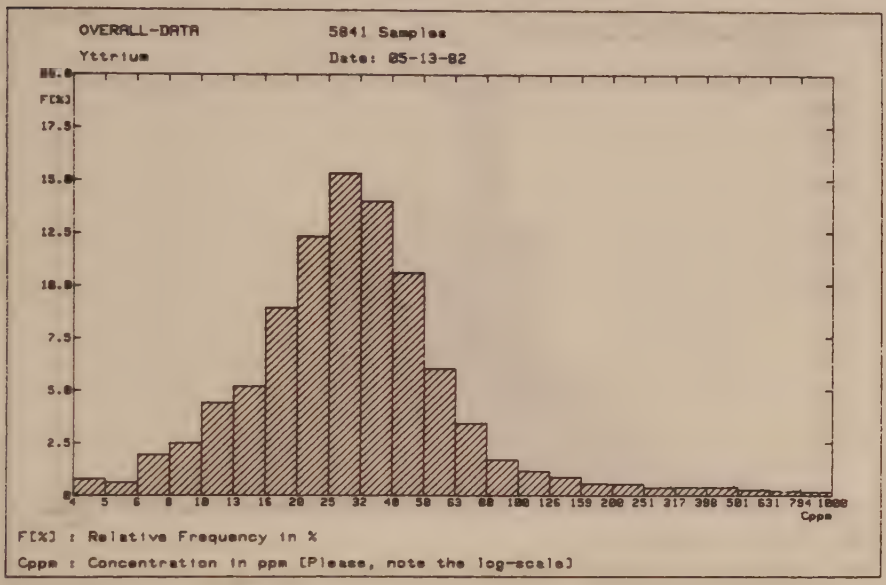
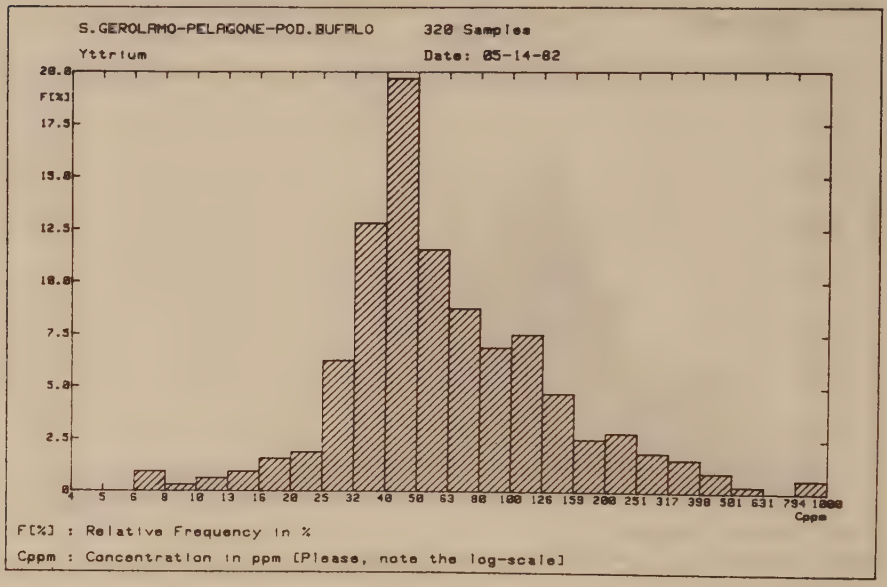


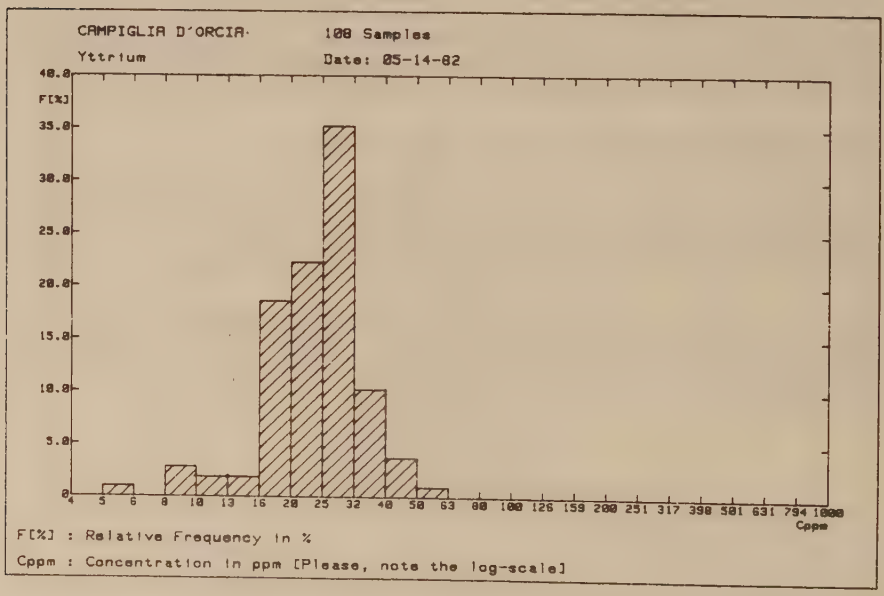
Abb.5.9: Häufigkeitsverteilung von Yttrium. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).

Oben: Häufigkeitsverteilung aller Y-Werte.
x = 49ppm, s = 104, sk = 5,76, wu = 6,4%, wo = 1,2%

Folgende Seite oben: Häufigkeitsverteilung der Y-Werte aus den benachbarten Gebieten S.GEROLAMO, PELAGONE und POD.BUFALO, drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten.
x = 86ppm, s = 111, sk = 3,91, wu = 4,4%, wo = 0,6%

Folgende Seite unten: Häufigkeitsverteilung der Y-Werte aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend niedrigen Sb-Gehalten im Background-Bereich.
x = 24ppm, s = 9, sk = 0,27, wu = 1,9%, wo = 0%


S.GEROLAMO-PELAGONE-POD.BUFALO 320 Samples
Yttrium Date: 05-14-82
F[%]
20.0
17.5
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
4 5 6 8 10 13 16 20 25 32 40 50 63 80 100 126 159 200 251 317 398 501 631 794 1000
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]


CAMPIGLIA D'ORCIA 108 Samples
Yttrium Date: 05-14-82
F[%]
40.0
35.0
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0
4 5 6 8 10 13 16 20 25 32 40 50 63 80 100 126 159 200 251 317 398 501 631 794 1000
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]

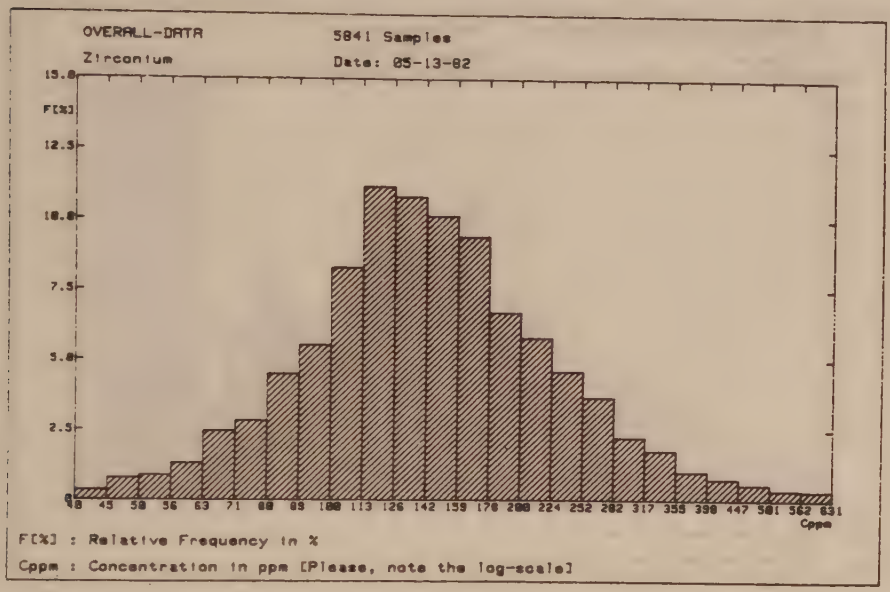
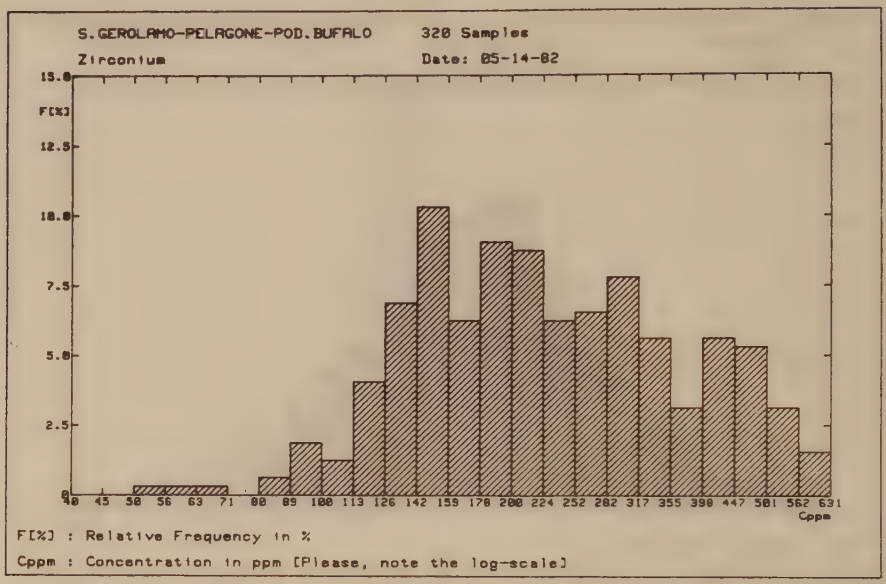


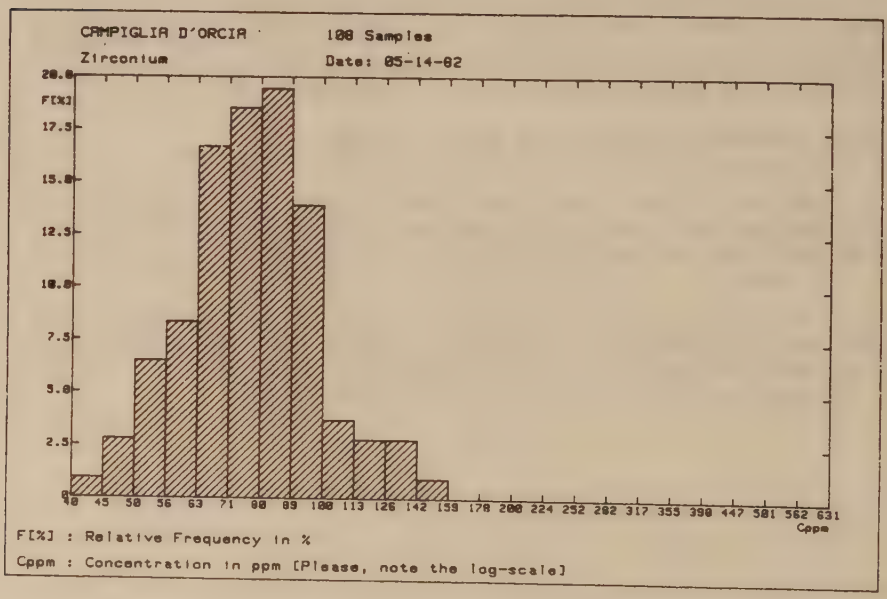
Abb.5.10: Häufigkeitsverteilung von Zirkon. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).

Oben: Häufigkeitsverteilung aller Zr-Werte.
x = 165ppm, s = 125, sk = 4,78, wu = 2,8%, wo = 1,2%

Folgende Seite oben: Häufigkeitsverteilung der Zr-Werte aus den benachbarten Gebieten S.GEROLAMO, PELAGONE und POD.BUFALO, drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten.
x = 267ppm, s = 159, sk = 1,55, wu = 1,6%, wo = 3,4%

Folgende Seite unten: Häufigkeitsverteilung der Zr-Werte aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend niedrigen Sb-Gehalten im Background-Bereich.
x = 77ppm, s = 22, sk = 0,32, wu = 2,8%, wo = 0%


S.GEROLAMO-PELAGONE-POD.BUFALO
320 Samples
Zirconium
Date: 05-14-82
F[%]
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]


CAMPIGLIA D'ORCIA
100 Samples
Zirconium
Date: 05-14-82
F[%]
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]

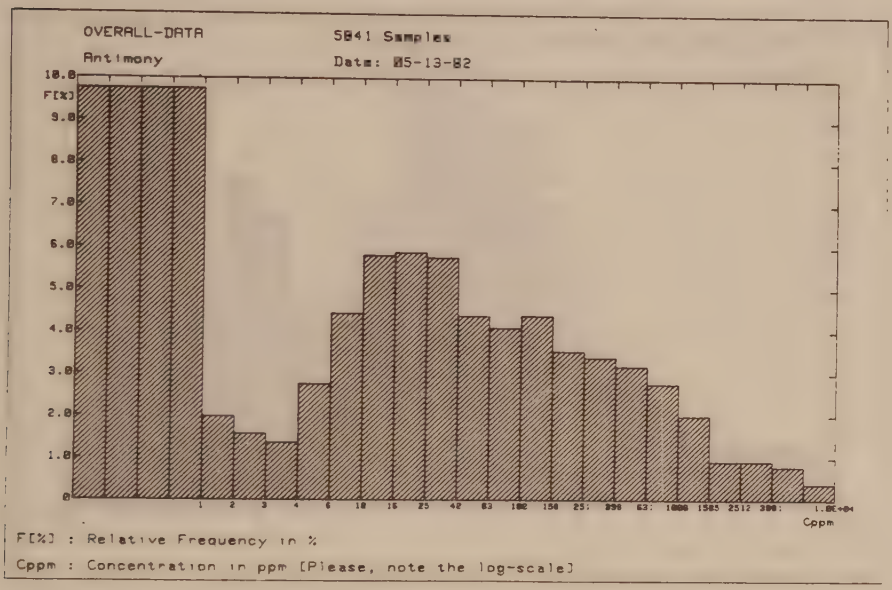
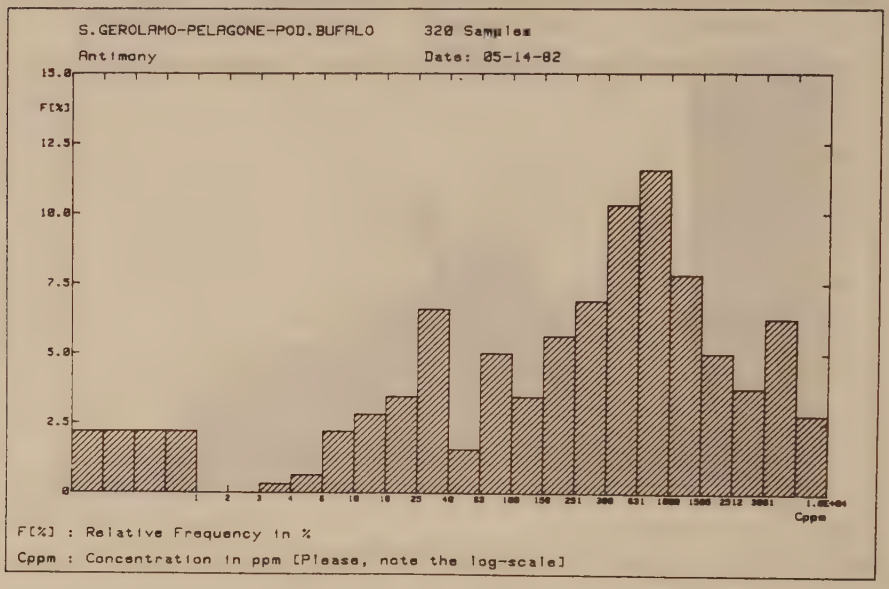


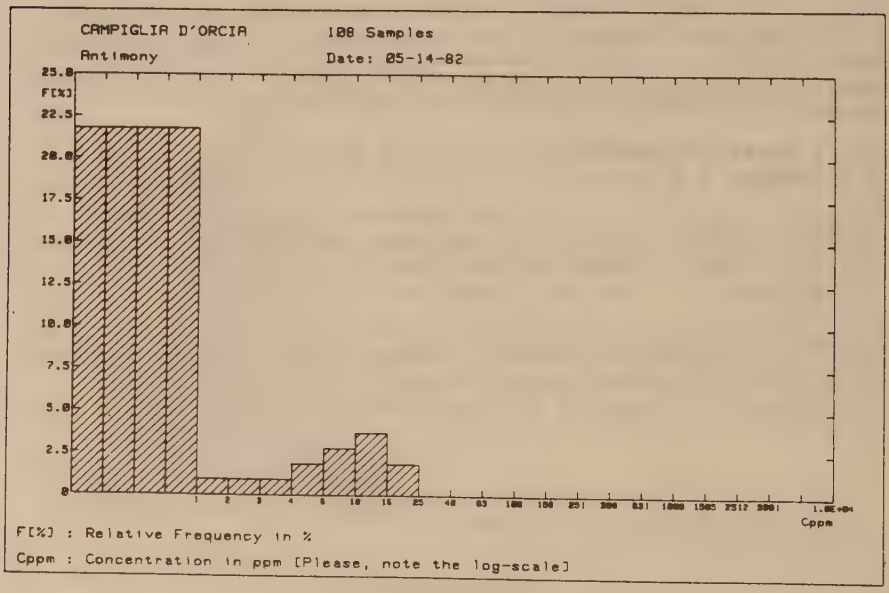
Abb.5.11: Häufigkeitsverteilung von Antimon. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).

Oben: Häufigkeitsverteilung aller Sb-Werte.
x = 209ppm, s = 605, sk = 4,10, wu = 0%, wo = 0,8%

Folgende Seite oben: Häufigkeitsverteilung der Sb-Werte aus den benachbarten Gebieten S.GEROLAMO, PELAGONE und POD.BUFALO, drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten.
x = 987ppm, s = 1199, sk = 1,12, wu = 0%, wo = 5,3%

Folgende Seite unten: Häufigkeitsverteilung der Sb-Werte aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend niedrigen Sb-Gehalten im Background-Bereich.
x = 1ppm, s = 4, sk = 3,39, wu = 0%, wo = 0%


S.GEROLAMO-PELAGONE-POD.BUFALO 320 Samples
Antimony Date: 05-14-82
F[%]
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]


CAMPIGLIA D'ORCIA 108 Samples
Antimony Date: 05-14-82
F[%]
25.0
22.5
20.0
17.5
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]

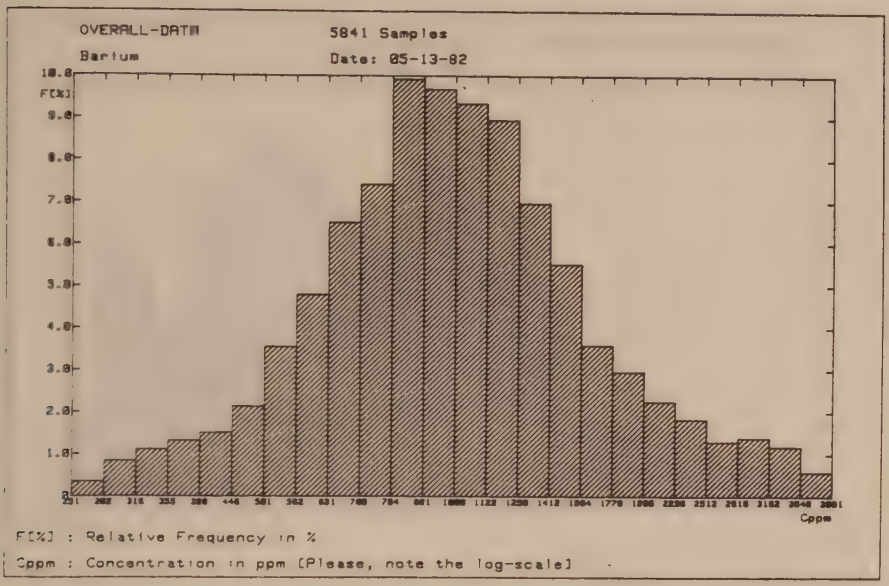
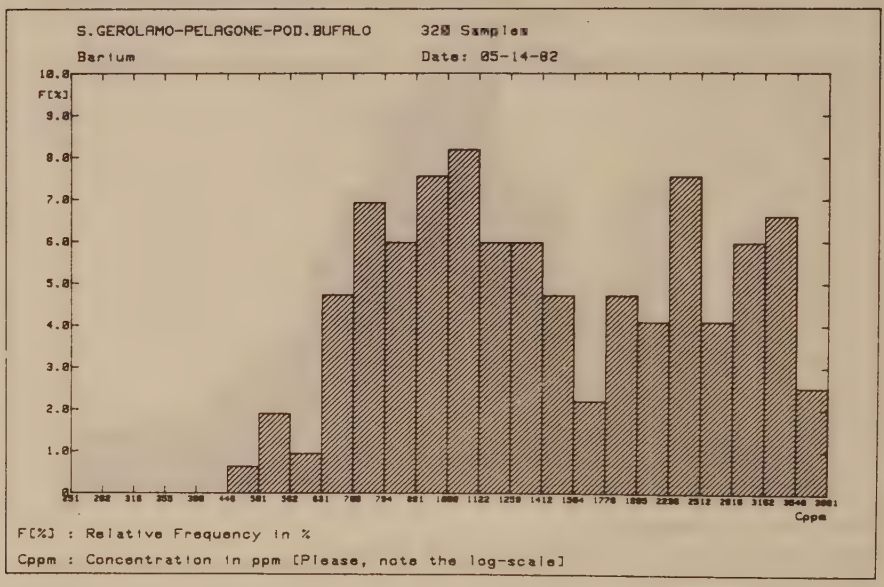


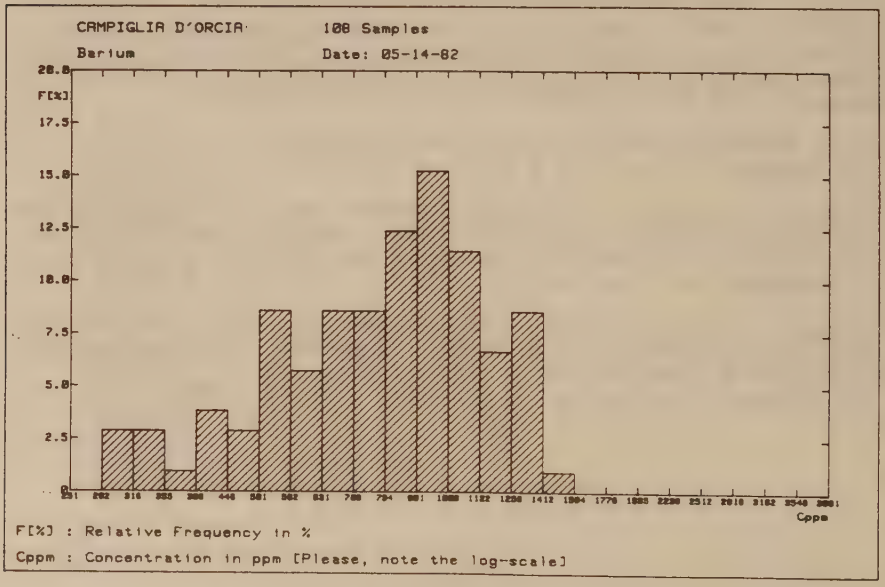
Abb.5.12: Häufigkeitsverteilung von Barium. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).

Oben: Häufigkeitsverteilung aller Ba-Werte.
x = 965ppm, s = 336, sk = 0,56, wu = 2,7%, wo = 5,0%

Folgende Seite oben: Häufigkeitsverteilung der Ba-Werte aus den benachbarten Gebieten S.GEROLAMO, PELAGONE und POD.BUFALO, drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten.
x = 1137ppm, s = 264, sk = 1,10, wu = 0,6%, wo = 8,8%

Folgende Seite unten: Häufigkeitsverteilung der Ba-Werte aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend niedrigen Sb-Gehalten im Background-Bereich.
x = 811ppm, s = 304, sk = 0,08, wu = 2,8%, wo = 0%


S.GEROLAMO-PELAGONE-POD.BUFALO
320 Samples
Barium
Date: 05-14-82
F[%]
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]


CAMPIGLIA D'ORCIA
108 Samples
Barium
Date: 05-14-82
F[%]
20.0
17.5
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]

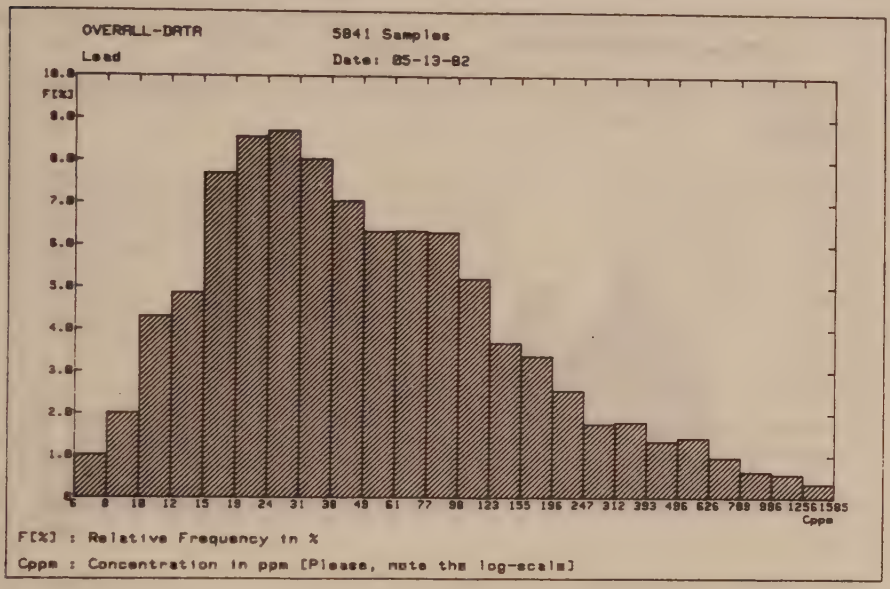
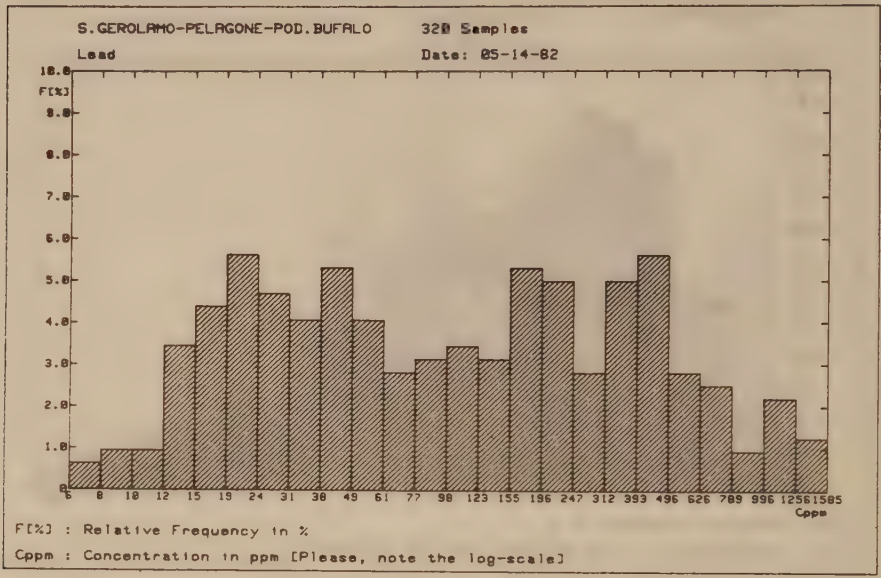


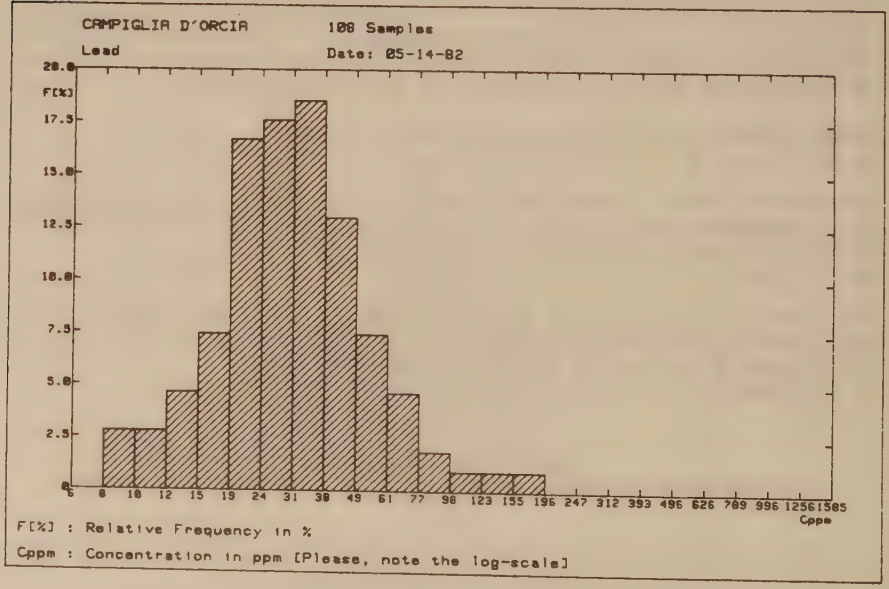
Abb.5.13: Häufigkeitsverteilung von Blei. Darstellung der originalen Analysenwerte im Histogramm; Daten für descriptive Statistik nach Abschnitt 6.3.A transformiert (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, wo = nicht dargestellte Werte oberhalb des Histogrammbereichs, wu = nicht dargestellte werte unterhalb des Histogrammbereichs).

Oben: Häufigkeitsverteilung aller Pb-Werte.
x = 115ppm, s = 173, sk = 2,34, wu = 1,6%, wo = 3,6%

Folgende Seite oben: Häufigkeitsverteilung der Pb-Werte aus den benachbarten Gebieten S.GEROLAMO, PELAGONE und POD.BUFALO, drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten.
x = 289ppm, s = 265, sk = 0,45, wu = 0%, wo = 20%

Folgende Seite unten: Häufigkeitsverteilung der Pb-Werte aus dem Gebiet CAMPIGLIA D'ORCIA, einem Gebiet mit durchgehend niedrigen Sb-Gehalten im Background-Bereich.
x = 36ppm, s = 25, sk = 2,77, wu = 0%, wo = 0%


S.GEROLAMO-PELAGONE-POD.BUFALO 320 Samples
Lead Date: 05-14-82
F[%]
18.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
6 8 10 12 15 19 24 31 38 49 61 77 98 123 155 196 247 312 393 496 626 789 996 12561585
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]


CAMPIGLIA D'ORCIA 108 Samples
Lead Date: 05-14-82
F[%]
20.0
17.5
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0
6 8 10 12 15 19 24 31 38 49 61 77 98 123 155 196 247 312 393 496 626 789 996 12561585
Cppm
F[%] : Relative Frequency in %
Cppm : Concentration in ppm [Please, note the log-scale]

TOPO TOPOGRAPHIE

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
HOEHE KUPPE	1.00	301.00	5.23
STEILER HANG	2.00	514.00	8.94
FLACHER HANG	3.00	3950.00	68.67
TALBODEN	4.00	469.00	8.15
EBENE	5.00	447.00	7.77
SEEPEAGE	6.00	5.00	.09
FLUSSAUE	7.00	66.00	1.15
	TOTAL	5752.00	100.00

Tab.5.1: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen TOPO. Die Variable beschreibt die Morphologie an den Beprobungspunkten.

NUTZ NUTZUNG

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
MACCHIA	1.00	1852.00	32.31
LAUBWALD	2.00	199.00	3.47
NADELWALD	3.00	22.00	.38
MISCHWALD	4.00	247.00	4.31
SCHONUNG	5.00	25.00	.44
BRACHLAND	6.00	794.00	13.85
WEIDE	7.00	600.00	10.47
ACKER	8.00	1976.00	34.47
ANMOORIGES GELAENDE	9.00	17.00	.30
	TOTAL	5732.00	100.00

Tab.5.2: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen NUTZ. Die Variable beschreibt die Bodennutzung am Beprobungspunkt. Der hohe Macchia-Anteil spiegelt den, in größeren Arealen unerschlossenen Charakter der Toskana wieder.

PROFIL BODENHORIZONT

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
A-HORIZONT	1.00	374.00	6.45
B-HORIZONT	2.00	5066.00	87.44
C-HORIZONT	3.00	354.00	6.11
	TOTAL	5794.00	100.00

Tab.5.3: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen PROFIL. Die Variable dokumentiert den beprobten Bodenhorizont. Wie in Abschnitt 3.3. erläutert, wurde, soweit ausgebildet, der B-Horizont beprobt. Fehlte dieser wurde der A-Horizont gewählt. Der C-Horizont wurde nur in Ausnahmefällen beprobt. Der relativ hohe Anteil von Proben aus dem C-Horizont spiegelt die häufig nur schlecht entwickelten Böden wieder.

ZUSAMM ZUSAMMENSETZUNG DES BODENS

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
ORG. MATERIAL	1.00	3.00	.05
HUMUS	2.00	73.00	1.28
TON HUMUS	3.00	650.00	11.36
TON	4.00	1861.00	32.52
TON SAND	5.00	3000.00	52.42
SAND	6.00	106.00	1.85
GROBKLAST. MAT.	7.00	30.00	.52
	TOTAL	5723.00	100.00

Tab.5.4: Häufigkeitverteilung der Geländevariablen ZUSAMM. Sie beschreibt die Hauptkomponenten der entnommenen Bodenprobe. Die häufigsten Bodenanteile sind Tone und Ton/Sand-Gemische. Sandreiche Böden treten selten auf. Eine geringe Humuskomponente wurde relativ häufig beschrieben.

ORGMAT ANTEIL AN ORGANISCHEM MATERIAL

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
0-10 PROZENT	1.00	4451.00	76.37
11-20 PROZENT	2.00	1091.00	18.72
21-30 PROZENT	3.00	248.00	4.26
31-40 PROZENT	4.00	38.00	.65
	TOTAL	5828.00	100.00

Tab.5.5: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen ORGMAT. Die Variable gibt den geschätzten Anteil an 'organischem Material (lebende und abgestorbene Bodenflora und -fauna, sowie deren Verwesungsprodukte, nicht aber Produkte der Humifizierung) in der Bodenprobe wieder. In den meisten Fällen (76%) liegt der Anteil unter 10%, in 18,7% der Bodenproben zwischen 10 und 20%.

FARBE BODENFARBE

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
SCHWARZ	1.00	17.00	.30
SCHWARZBRAUN	2.00	202.00	3.53
BRAUN	3.00	3183.00	55.67
GRAU	4.00	491.00	8.59
ROTBRAUN	5.00	888.00	15.53
ROT	6.00	45.00	.79
GELB	7.00	108.00	1.89
OCKER	8.00	783.00	13.70
	TOTAL	5717.00	100.00

Tab.5.6: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen FARBE. Mit Hilfe dieser Variablen wurde während der Probennahme im Gelände die Farbe der noch bodenfeuchten Bodenproben dokumentiert.
Der hohe Braun-Anteil (56%) weist darauf hin, daß die Farbskala nicht differenziert genug gewählt wurde.

FEUCHT BODENFEUCHTIGKEIT

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
TROCKEN	1.00	888.00	15.62
FEUCHT	2.00	4640.00	81.60
NASS	3.00	139.00	2.45
FREIES WASSER	4.00	16.00	.28
MOOR	5.00	3.00	.05
	TOTAL	5686.00	100.00

Tab.5.7: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen FEUCHT. Die Feuchtigkeit der Bodenproben wurde bei der Probennahme geschätzt und den 5 Gruppen zugeordnet.
Der sehr hohe Anteil 'feuchter' Proben (81,6%) deutet darauf hin, daß hier eine weitere Differenzierung, auch unter der Gefahr subjektiver Ergebnisse, wünschenswert gewesen wäre.

LIEGEND DIREKT LIEGENDES

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
ORGANISCHES MATERIAL	1.00	2.00	.04
HUMUS	2.00	11.00	.16
TON HUMUS	3.00	154.00	2.70
TON	4.00	1342.00	23.52
TON SAND	5.00	1492.00	26.16
SAND	6.00	89.00	1.56
GROBKLAST. MAT.	7.00	419.00	7.35
ANSTEHENDES	8.00	2195.00	38.48
	TOTAL	5704.00	100.00

Tab.5.8: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen LIEGEND. Die Variable beschreibt das Material direkt im Liegenden der Probe. Der hohe Anteil von 'Anstehendem' (38,5%) deutet wiederum auf häufig nur geringmächtige Bodenbildung in der südlichen Toskana hin.

GESTEIN GESTEINSEINHEIT IM LIEGENDEN

VALUE LABEL	VALUE	ABSOLUTE FREQUENCY	RELATIVE FREQUENCY (PERCENT)
PRAEVERRUCANO	1.00	66.00	1.20
VERRUCANO	2.00	337.00	6.14
CALCARE CAVERNOSO	3.00	934.00	17.03
FLYSCH	4.00	1995.00	36.38
TON	5.00	54.00	.98
MERGEL	6.00	17.00	.31
DECKSCHICHTEN ALLG.	7.00	573.00	10.44
KALK	8.00	452.00	8.24
SANDSTEIN	9.00	293.00	5.34
MAGMATITE	10.00	145.00	2.64
VERSCHIEDENE	11.00	620.00	11.30
	TOTAL	5486.00	100.00

Tab. 5.9: Häufigkeitsverteilung der Geländevariablen GESTEIN. Mit Hilfe dieser Variablen wurden die jeweils ersten Gesteinsserien im Liegenden der Bodenproben dokumentiert.
Die Klassifikation erfolgt gemischt nach Stratigraphie und Petrographie. Zu den stratigraphischen Einheiten Präverrucano, Verrucano, Calcare Cavernoso und Ligurischer Flysch siehe Abschnitt 2.
Unter den Bezeichnungen Ton, Mergel und Deckschichten Allgemein wurden im wesentlichen die miozänen und pliozänen Ablagerungen des Neoautochthons zusammengefaßt. Verwechslungen mit Flyschsedimenten treten bei der zügigen Probennahme im Gelände, die ja keine geologische Detailkartierung darstellt, in Einzelfällen sicherlich auf.
Unter Kalk sind alle Kalke und Dolomite außer des getrennt aufgeführten Calcare Cavernoso zu verstehen. Im wesentlichen handelt es sich also um die obertriassischen bis kretazischen Karbonatsedimente der Toskaniden.
Unter Sandstein ist im wesentlichen der oligozäne Macigno-Sandstein (Toskaniden) zu verstehen. Klastische Sedimente des Neoautochthons können ebenfalls in diese Gruppe eingeordnet sein.
Die Gruppe Magmatite beinhaltet die vulkanischen Ablagerungen (Miozän - Quartär) im SE der Toskana.

	x	s	min	max		x	s	min	max
Na_2O	0,60	0,46	n.d.	2,35	K_2O	2,69	1,09	0,51	7,37
MgO	2,86	1,30	0,44	6,76	CaO	1,93	2,61	n.d.	12,72
Al_2O_3	17,77	5,25	2,71	27,92	TiO_2	0,93	0,22	0,25	1,53
SiO_2	65,84	10,03	46,35	93,91	MnO	0,13	0,08	n.d.	0,36
P_2O_5	0,10	0,07	n.d.	0,35	Fe_2O_3	6,87	2,26	0,22	10,37

Tab.5.10: Deskriptive statistische Größen zu den 262 durchgeführten Haupt- und Nebenelementanalysen (x = arithmet. Mittelwert, s = Standardabweichung, min = Minimum, max = Maximum, n.d. = not detected).

6. Datentransformation

6.1. Notwendigkeit der Datentransformation

Die im Routineverfahren mit Hilfe von EDRFA analysierten Spurenelemente wurden vor ihrer statistischen Bearbeitung aus den im Folgenden erläuterten Gründen einer Datentransformation unterzogen.

Bodenproben aus mineralisierten Gebieten zeigen z.T. sehr hohe Spurenelementkonzentrationen. So liegen z.B. in 2,4% aller Proben die Sb-Gehalte über 3000ppm, der Maximalwert bei über 27.000ppm (Tabelle 6.1.). Der Sb-Mittelwert der untransformierten Daten beträgt dagegen 300ppm, der Backgroundwert nur 3ppm Sb. D.h. ein jeweils kleiner Prozentsatz lagerstättenkundlich sehr wichtiger Proben zeigt extrem hohe Konzentrationswerte (siehe auch Abbildungen 5.1. - 5.13.).

Durch internationale Gesteinsstandardproben und zusätzlich hergestellte Laborstandards wurde für jedes der 13 analysierten Spurenelemente eine Eichkurve in einem definierten Meßbereich erstellt (siehe Tabelle 3.6.). Das Eich- und Korrekturverfahren, das in wesentlichen Teilen auf der Beer'schen Gleichung beruht, ist nur auf den durch Standardproben abgedeckten Konzentrations-, genauer Intensitätsbereich ausgerichtet. Unterhalb des Meßbereichs können bei sehr niedrigen Gehalten im 1er ppm Bereich geringe 'negative' Konzentrationen (= not detected) auftreten. Oberhalb des Meßbereichs treten unter Umständen Überkorrekturen auf, die durch den exponentiellen Charakter der Beer'schen Gleichung zur Berechnung überhöhter Konzentrationswerte führen können. In Tabelle 6.1. ist der prozentuale Anteil der Analysen oberhalb des durch Standardproben definierten Meßbereichs angegeben.

Für die in Abschnitt 7 angewendeten statistischen Verfahren ergaben sich folgende Probleme:

- Viele statistische Verfahren fordern als Grundlage möglichst gut normalverteilte Daten. Spurenelemente sind jedoch meist log-normal verteilt.

- Werden Berechnungen (z.B. Korrelationen) mit den originalen Daten durchgeführt, so führen die sehr hohen Konzentrationswerte durch ihren großen Einfluß zu verzerrten Ergebnissen, die häufig nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen.

- Berechnungen, die mit den originalen, aber gekürzten Analysendaten (Werte oberhalb des Meßbereichs werden nicht berücksichtigt) durchgeführt werden, führen zu mathematisch richtigen Ergebnissen (Voraussetzung ist, daß weitere Anforderungen an das Datenmaterial, wie z.B. Normalverteilung) ebenfalls erfüllt sind. Aus geologisch-lagerstättenkundlichen Überlegungen ist es jedoch sicherlich nicht gerechtfertigt, gerade Analysen von hochanomalem Probenmaterial im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht zu

berücksichtigen.

Aus beiden Gründen, sowohl aus lagerstättenkundlichen Überlegungen als auch wegen der Wirkungsweise der angewendeten statistischen Verfahren, war es wünschenswert und notwendig, eine Transformation der Spurenelementdaten durchzuführen.

6.2. Transformation sehr niedriger Spurenelementwerte

Wie oben beschrieben können unterhalb des eigentlichen Meßbereichs im Bereich sehr niedriger Spurenelementkonzentrationen rechnerisch negative Konzentrationswerte auftreten. Diese wurden mit dem Wert 'Null' (= not detected) in die Datenbank eingegeben.

Bei dem Element Sb führte dies zu einer künstlichen Binominalverteilung (siehe Abbildung 5.11.). Gesteuert durch einen Zufallsgenerator wurden einem Teil der Sb-Konzentrationswerte 0 ppm neue Konzentrationen im Bereich 1 - 12 ppm zugeordnet. Durch diese Transformation konnte die Bimodalverteilung bei niedrigen Sb-Werten aufgehoben werden, ohne die Datenqualität zu verschlechtern (siehe Abbildung 6.1.).

Die so transformierten Daten werden im weiteren Text zur Sprachvereinfachung als Originaldaten bezeichnet. Deskriptive statistische Kenngrößen zu allen 13 Spurenelementen sind in Tabelle 6.1. angegeben.

In Abschnitt 6.4. werden logarithmische Transformationen des gesamten Datenmaterials durchgeführt. Null-Werte wurden hierfür durch 0,5ppm ersetzt.

6.3. Transformation sehr hoher Spurenelementkonzentrationen

A. Einfache Maximum-dämpfende Transformation

Spurenelementkonzentrationen oberhalb des Meßbereichs wurde ein leicht erkennbarer Wert an der oberen Grenze des Meßbereichs zugeordnet. Statistische Kenngrößen sind in Tabelle 6.2. zusammengestellt. Im Vergleich zu den Originaldaten liegen die Mittelwerte deutlich niedriger; die kleinere Standardabweichung macht den Einfluß der sehr hohen Meßwerte deutlich.

Dieser transformierte Datensatz wurde zur Berechnung gebietsbezogener Mittelwerte (siehe z.B. Tabelle 8.1.) verwendet. Durch die künstlich geschaffene Binominalverteilung an der oberen Meßbereichsgrenze sind diese Daten für die in Abschnitt 7 durchgeführten Auswertungen nicht verwendbar.

B. Transformation durch geteilte Funktionen

Um das gesamte Spektrum der Originaldaten nutzen zu können und gleichzeitig die sehr hohen Werte zu dämpfen, wurden geteilte Funktionen zur Datentransformation angewendet. Unterhalb einer festzusetzenden Schnittstelle wurde die lineare Funktion (1) verwendet.

(1) $y = x$

Die transformierten Daten (y) entsprechen unverändert den originalen Meßwerten (x). Oberhalb der Schnittstelle wurde Funktion (2) verwendet, die zu Dämpfung der hohen Spurenelementkonzentrationen führt.

(2) $y = c * \log(x) + b$

Bei geeigneter Wahl von c und b besitzen die Funktionen (1) und (2) an der Schnittstelle den gleichen Wert und sind zusätzlich stetig differenzierbar. Abbildung 6.2. veranschaulicht die Wirkungsweise des Korrekturverfahrens. Verschieden hoch angesetzte Schnittstellen wurden getestet. In Tabelle 6.3. sind statistische Kenngrößen der verwendeten Transformation angegeben. Die Schnittstellen liegen jeweils am oberen Rand des Meßbereichs.

6.4. log-Transformationen aller Spurenelementdaten

Logarithmische Transformationen der Spurenelementdaten wurden wurden mit zwei Zielen durchgeführt:

- Dämpfung des Einflusses der überhöhten Spurenelementkonzentrationen bei statistischen Auswertungen.
- Verbesserung der Normalverteilung. Die 13 bestimmten Spurenelemente sind annähernd log-normal verteilt. Durch geeignete logarithmische Transformationen kann annähernde Normalverteilung erreicht werden.

Bei der Logarithmierung der Spurenelementdaten wurden, wie in Abschnitt 6.2. erläutert, 0 ppm Werte durch 0,5 ppm ersetzt.

A. Einfache log-Transformationen

Die Originaldaten wurden nach Funktion (3) logarithmiert.

(3) $y = \lg10 (x)$

Deskriptive statistische Kenngrößen der logarithmierten Werte sind in Tabelle 6.4. angegeben.

B. Optimale Dynamik

Durch Multiplikation der Originaldaten mit geeigneten Faktoren und nachfolgender Logarithmierung gemäß Funktion (4) wird ein größtmöglicher Teil der Daten in den Bereich von 0,5 - 2,0 (bzw. -0,3 - +0,3 nach der Logarithmierung) verschoben.

(4) $y = \lg10 (x * c)$

Der Verlauf der log-Funktion im Bereich 0,5 - 2,0 ist in Abbildung 6.3. gezeigt. Innerhalb dieses Bereichs entspricht die log-Funktion annähernd einer linearen Abbildung; bestmögliche Dynamik bleibt somit erhalten. Im Vergleich mir der einfachen log-Transformation ergibt sich keine deutliche Verbesserung der Datenstruktur.

C. Optimale Schiefe

Die Schiefe ist ein Maß für die Güte einer Normalverteilung. Voraussetzung für die korrekte Berechnung der Schiefe ist, daß das Datenmaterial bereits annähernd normal verteilt ist (z.B. keine Binominalverteilung). Neben der Schiefe wurden noch weitere Tests (z.B. Kolmogorov-Smirnov-Test, siehe z.B. Nie et al 1975) auf Normalverteilung durchgeführt, die zu ähnlichen Ergebnissen führten.

Die Anforderung nach optimaler (d.h. möglichst kleiner Schiefe) erfüllt die logarithmische Transformation nach Gleichung (5).

(5) $y = \log(x + a)$

Die Konstante a wurde mit einem Iterationsverfahren so approximiert, daß die Schiefe zwischen -0,5 und +0,5 zu liegen kommt. Sowohl die originalen Spurenelementdaten als auch die, durch Anwendung geteilter Funktionen bereits transformierten Daten wurden mit dem Ziel optimaler Schiefe transformiert. Die ermittelten Werte für a liegen zwischen -20 und +20. Insgesamt ergaben die Transformationen mit dem Ziel optimaler Schiefe keine weitere, deutliche Verbesserung der Datenstruktur im Vergleich zu der einfachen log-Transformation.

6.5. Vergleich und Anwendung der Tranformationen

Die durchgeführten Transformationen (keine Standardisierungen!) haben verschiedene Effekte auf die Datenstruktur:

- Originaldaten (siehe Abschnitt 6.2.)

- Am oberen Meßbereich abgeschnittene Daten (siehe Abschnitt 6.3.A). Durch diesen sehr rigiden Eingriff bei sehr hohen Konzentartionswerten wird eine künstliche Bimodalverteilung mit einem zweiten Maximum am oberen Ende des Meßbe-

reichs erzeugt. Niedrige, mittlere und hohe Konzentrationen bleiben unverändert. Dieser Datensatz wurde lediglich zur Mittelwertbildung verwendet.

- Durch geteilte Funktionen erniedrigte Daten (siehe Abschnitt 6.3.B). Durch diese Transformation werden die sehr hohen Spurenelementgehalte gedämpft. Es ensteht dabei keine Bimodalverteilung; niedrige , mittlere und hohe Analysendaten werden von der Transformation nicht verändert. Verwendung dieses Datensatzes für Pearson-Korrelations- und Faktorenanlysen.

- Einfach logarithmierte Daten (siehe Abschnitt 6.4.A). Die Logarithmierung ist eine häufig verwendete Transformation von Spurenelementdaten. Die Eingriffe in das originale Datenmaterial sind erheblich. Niedrige Konzentrationswerte werden deutlich auseinandergezogen, hohe und sehr hohe Daten zusammengeschoben (siehe auch Abbildung 7.4.A). D.h., die niedrigen werden im Vergleich zu hohen Gehalten deutlich hervorgehoben oder 'gewichtet'. Die Zahlenfolge 1-10-100-1000 mag in ihrer logarithmierten Form 1-2-3-4 diesen Effekt veranschaulichen. Die Dämpfung sehr hoher Analysenwerte ist ein willkommener Effekt. Die starke Betonung niedriger Konzentrationswerte ist dagegen besonders bei Chi-Quadrat oder F-Verteilungen (z.B. Antimon, Abbildung 5.11) problematisch; hier werden häufig halbquantitative Analysendaten, die meist im Background-Bereich liegen, in ihrer Bedeutung unverhältnismäßig hervorgehoben. Verwendung dieses Datensatzes fär Pearson-Korrelations- und Faktorenanalysen.

- Mit dem Ziel bestmöglicher Dynamikerhaltung logarithmierte Daten (siehe Abschnitt 6.4.B). Diese Transformation mit dem Ziel, die oben geschilderten negativen Effekte der Logarithmierung aufzuheben, erbrachte keine deutliche Verbesserung der Datenstruktur.

- Mit dem Ziel optimaler Schiefe transformierte Daten (siehe Abschnitt 6.4.C). Da die Spurenelementverteilungen bereits nach einfacher Logarithmierung nur kleine Schiefe-Werte zeigten, ergab diese Transformation keine weitere deutliche Verbesserung.

Weitere Transformationen, insbesondere Verknüpfungen zwischen den durchgeführten Transformationen, wurden nicht ausgeführt. Gründe hierfür sind bessere Übersichtlichkeit, leichte Anwendbarkeit der grundlegenden Transformationen und das Vermeiden starker Eingriffe in das Datenmaterial.

Zum Vergleich der verschiedenen Transformationen wurden Pearson-Korrelations- und Faktorenanalysen jeweils parallel mit den durch geteilte Funktionen transformierten und einfach logarithmierten Datensätzen durchgeführt. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse (Pearson-Korrelationen in Tabelle 7.15 - 7.18., Faktorenanalyse in Tabelle 7.20.) zeigt z.T. gut vergleichbare, z.T. aber auch unterschiedliche Resultate. Sie veranschaulicht den Effekt verschiedener grundlegender Datentransformationen bei der Anwendung statistischer Ver-

fahren und legt somit größte Vorsicht bei der Interpretation statistischer Rechenergebnisse nahe (siehe auch Abschnitt 7.4.).

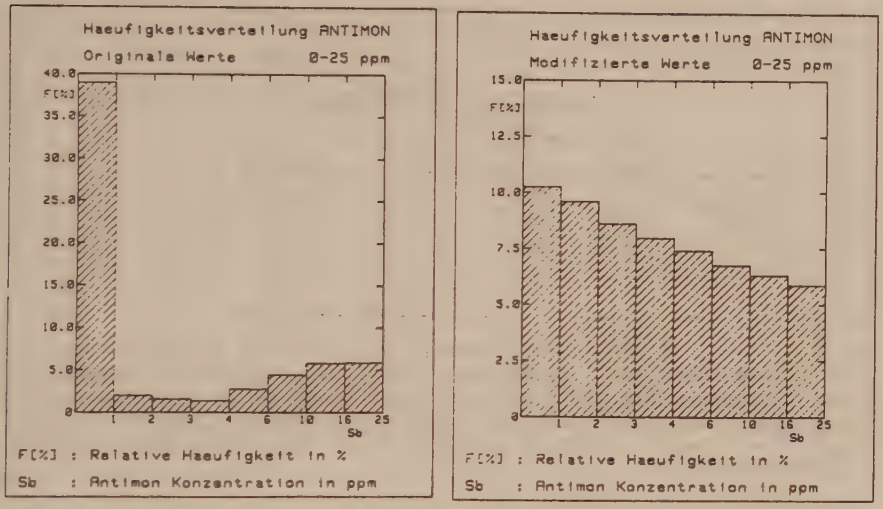


Abb.6.1: Häufigkeitsverteilung sehr niedriger Sb-Werte (0-25 ppm). Ab 1 ppm näherungsweise logarithmischer Maßstab. Zur Häufigkeitsverteilung aller 5841 Sb-Analysen siehe Abbildung 5.1.
Links: Verteilung der originalen Analysendaten.
Rechts: Verteilung der im Bereich 0 - 12 ppm modifizierten Daten.

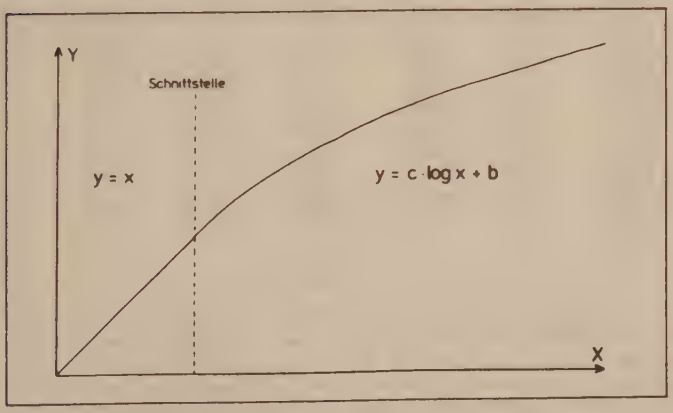


Abb.6.2: Wirkungsweise der Datentransformation durch geteilte Funktionen. Unterhalb einer Schnittstelle werden die originalen Spurenelementmeßdaten (X) unverändert übernommen, oberhalb durch die log-Funktion immer stärker gedämpft (Y: transformierte Werte). Durch geeignete Wahl der Parameter c und b besitzen beide Funktionen an der Schnittstelle den gleichen Wert und sind stetig differenzierbar.

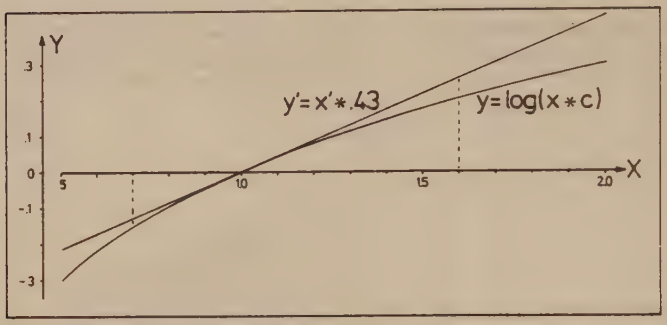


Abb.6.3: Verlauf der log-Funktion zwischen 0,5 und 2,0. Innerhalb dieses Bereichs entspricht die log-Funktion annähernd einer linearen Abbildung. Durch Multiplikation der Originaldaten mit geeigneten Faktoren wird der größtmögliche Teil der Daten in diesen Bereich mit optimaler Erhaltung der Dynamik transformiert.

	min	max	wo	x	s	sk	crt
V	n.d.	8611	1,3	77,8	150	36,7	1918
Cr	n.d.	37501	12,0	415	2199	10,3	121
Co	n.d.	6363	0,7	21,2	123	46,9	2353
Ni	n.d.	6246	5,4	69,3	161	15,1	428
Cu	n.d.	3607	13,8	63,2	121	14,7	290
Zn	1,0	9406	5,8	154	352	15,9	320
Rb	7,0	9340	0,8	149	192	28,0	1102
Sr	n.d.	28627	3,8	244	1211	15,4	277
Y	n.d.	8473	1,4	68,8	362	15,3	276
Zr	n.d.	4046	0,7	165	149	11,2	225
Sb	n.d.	27055	2,4	293	1457	11,2	156
Ba	n.d.	37580	28,0	1467	2380	8,5	92
Pb	n.d.	15324	6,1	202	835	10,2	127

Tab.6.1: Deskriptive Statistik aller 5841 Spurenelementanalysen nach Transformation sehr niedriger Spurenelementwerte (zur Transformation siehe Kapitel 6.2). Die angegebenen Größen entsprechen damit weitestgehend denen der originalen Meßdaten; sie werden im weiteren Text als Originaldaten bezeichnet.
(min = Minimum in ppm, max = Maximum in ppm, wo = prozentualer Anteil der Analysen oberhalb des Meßbereichs, x = arithmet. Mittelwert in ppm, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, crt = Exzess; die Meßbereichsgrenzen sind in Tabelle 3.6. zusammengestellt)

	min	max	x	s	sk	crt
V	n.d.	333	72,9	64,9	1,50	2,79
Cr	n.d.	333	111	99,4	1,15	,36
Co	n.d.	88	17,5	13,1	1,65	5,26
Ni	n.d.	222	52,6	52,2	2,04	3,83
Cu	n.d.	88	49,7	21,7	0,33	-,70
Zn	1,0	333	123	68,3	1,70	3,05
Rb	7,0	666	144	75,6	3,43	19,6
Sr	n.d.	1111	160	227	3,20	10,1
Y	n.d.	777	48,9	104	5,76	35,0
Zr	n.d.	1333	165	125	4,78	34,8
Sb	n.d.	3333	209	604	4,11	17,1
Ba	n.d.	1333	965	336	-,56	-,58
Pb	n.d.	666	115	173	2,32	4,34

Tab.6.2: Deskriptive Statistik aller 5841 Spurenelementanalysen nach einfacher Maximum-dämpfender Transformation (Text in Kapitel 6.3.A). Spurenelementkonzentrationen oberhalb des Meßbereichs wurde ein leicht erkennbarer Wert an der oberen Grenze des Meßbereichs zugeordnet. Durch die künstlich geschaffene Bimodalverteilung an der oberen Meßbereichsgrenze sind die angegebenen Werte für Schiefe und Exzess nicht einwandfrei.
(min = Minimum in ppm, max = Maximum in ppm, x = arithmet. Mittelwert in ppm, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, crt= Exzess)

Tab.6.3: Deskriptive Statistik aller 5841 Spurenelementanalysen nach Transformation durch geteilte Funktionen (Text in Kapitel 6.3.B). Schnittstelle im Bereich der oberen Grenze des Meßbereichs.
(d = Schnittstelle in ppm, min = Minimum in ppm, max = Maximum in ppm, x = arithmet. Mittelwert in ppm, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, crt = Exzess)

	d	min	max	x	s	sk	crt
V	300	n.d.	1308	75,1	73,8	3,49	30,1
Cr	300	n.d.	1750	143	237	3,79	16,1
Co	100	n.d.	514	18,4	20,1	10,4	194
Ni	200	n.d.	890	60,3	81,6	3,72	17,0
Cu	100	n.d.	457	54,9	40,5	3,67	20,9
Zn	300	1,0	335	132	115	4,62	29,3
Rb	650	7,0	584	145	103	8,96	128
Sr	1000	n.d.	56	172	366	6,48	50,7
Y	750	n.d.	569	55,4	177	9,22	97,3
Zr	1300	n.d.	775	165	134	7,44	99,8
Sb	3000	n.d.	9599	236	850	6,46	49,1
Ba	1300	n.d.	5672	1163	747	2,07	6,46
Pb	650	n.d.	2706	135	302	4,75	25,9

Tabelle 6.3.

	min	max	x	s	sk	crt
V	n.d.	3,94	1,58	,70	-1,58	2,05
Cr	n.d.	4,57	1,71	,92	-,79	1,13
Co	n.d.	3,80	1,11	,40	-,56	1,66
Ni	n.d.	3,80	1,57	,44	-,46	1,16
Cu	n.d.	3,56	1,66	,31	-,36	9,29
Zn	,00	3,97	2,04	,31	-,58	12,5
Rb	,85	3,97	2,11	,22	-,67	15,2
Sr	n.d.	4,46	1,89	,63	-1,17	4,56
Y	n.d.	3,93	1,58	,55	-,67	4,17
Zr	n.d.	3,61	2,14	,29	-2,11	17,2
Sb	n.d.	4,43	1,14	1,06	,55	-,50
Ba	n.d.	4,58	2,98	,46	-3,54	25,9
Pb	n.d.	4,19	1,70	,62	,23	2,31

Tab.6.4: Deskriptive statistische Größen aller 5841 Spurenelementanalysen nach einfacher log-Transformation der Originaldaten (Text siehe Kapitel 6.4.A).
(min = Minimum in ppm, max = Maximum, x = arithmet. Mittelwert in ppm, s = Standardabweichung, sk = Schiefe, crt = Exzess)

7. Statistische Auswertungen

Da es den Rahmen der Arbeit überschreiten würde, die Grundlagen zu den angewendeten Verfahren eingehend zu schildern, sei an dieser Stelle auf diesbezügliche, z.T. sehr anschauliche und praxisorientierte Literatur allgemeinen Charakters verwiesen:
Brandt (1968), Davis (1973), Dixon et al. (1981), Hull et al. (1981), Koch et al. (1975), Marsal (1967), Moroney (1970, 1971), Nie et al. (1975). Spezielle Literaturverweise zu einzelnen Verfahren sind dort genannt.

7.1. Geländedaten

Die während der Probennahme im Gelände dokumentierten Daten beschreiben die eigentliche Probenbeschaffenheit, den geologischen Untergrund, die Geländemorphologie und die Art der Bodennutzung am jeweiligen Probennahmepunkt.

7.1.1. Häufigkeitsanalyse Geländedaten

Die Ergebnisse der Häufigkeitanalyse sind bereits in Abschnitt 5 (Datenbestand) in den Tabellen 5.1. - 5.9. angegeben. Die Daten spiegeln zum einen charakertistische Eigenschaften der Toskana wieder, zum anderen, z.B. bei der Verteilung der Variablen GESTEIN, mit der die liegende Gesteinseinheit am Probennahmepunkt klassifiziert wurde, die Suchstrategie (Verwendetes Programm: SIR-FREQUENCIES, Robinson et al. 1979).

7.1.2. Kontingenzanalyse Geländedaten

Die Geländedaten sind im Gegensatz zu den geochemischen Analysendaten nominal- bzw. ordinalskaliert, Korrelationsanalysen (z.B. nach Pearson oder Spearman) somit nicht sinnvoll durchzuführen. Stattdessen wurde eine Kontingenzanalyse mit Hilfe zweidimensionaler Kontingenztafeln durchgeführt (Verwendetes Programm: SPSS-CROSSTABS, Nie et al. 1975).

In Tabelle 7.1. wird am Beispiel der Kontingenztafel der Varaiblen GESTEIN / TOPO der Auswertungsvorgang kurz erläutert. Tabellen 7.2. - 7.4. enthalten die Kontingenztafeln GESTEIN / LIEGENDES, GESTEIN / FARBE und GESTEIN / NUTZUNG.

Die Kontingenztafeln der Geländevariablen spiegeln besonders die Verwitterungseigenschaften der unterschiedlichen Gesteinseinheiten und deren spezifische Arten der Bodenbildung wieder. Sinnvolle Gliederungsmöglichkeiten und weiter verwendbare Ergebnisse lieferten insbesondere die, z.T. wiedergegebenen Kontingenztafeln der Variablen GESTEIN, die den geologischen Untergrund der Bodenproben beschreibt, mit den übrigen Geländevariablen.

Präverrucano und Verrucano: Diese beiden stratigraphischen Einheiten, vorwiegend aufgebaut aus Sandsteinen, Mikrokonglomeraten, Konglomeraten und schwarzen bzw. bunten Schiefern, zeichnen sich durch besondere Verwitterungsresistenz aus. Sie bilden bevorzugt Härtlinge im Gelände. Die Bodenbildung ist meist nur gering oder fehlend. Sind Böden ausgebildet, ist meist ein hoher Anteil an klastischen Komponenten zu beobachten. A- und B-Horizont sind häufig nur schlecht entwickelt oder gar fehlend. Ockerfarbene bis gelbe Farben werden vermehrt beobachtet. Der Anteil an organischem Material ist gering; die Böden sind zudem überdurchschnittlich trocken. Bei weitem bevorzugter Bewuchs ist Macchia; landwirtschaftliche Nutzung tritt deutlich in den Hintergrund.

Calcare Cavernoso: Diese triassischen dolomitischen Kalke und Dolomite sind durch einen hohen Evaporitanteil gekennzeichnet. Diese Evaporite werden in oberflächennahen Positionen durch zirkulierende Wässer herausgelöst. So entsteht das rauhwackenartige, z.T. grobporige Aussehen des Calcare Cavernoso. Die dolomitische Zusammensetzung und der hohe Porenraum bestimmen die Bodenbildung. Im Durchschnitt zählt Calcare Cavernoso zu den verwitterungsresistenteren Gesteinstypen, allerdings nicht so ausgeprägt wie Präverrucano und Verrucano. Die Bodenbildung ist häufig nur sehr geringmächtig (unter 80cm). Oft sind nur A-C-Böden entwickelt. Überdurchschnittlich hüufig sind rotbraune Bodenfarben entwickelt. Die Böden zeichnen sich durch hohen Ton/Humus-Anteil aus. Bevorzugter Bewuchs der häufig nur gering durchfeuchteten Böden ist Macchia; die landwirtschaftliche Nutzung in den beprobten Gebieten ist unterdurchschnittlich.

Übrige Kalke: Hier sind die übrigen karbonatischen Gesteine zusammengefaßt. Im wesentlichen handelt es sich um jurassische Kalke mit nur geringem Dolomitanteil. Diese Gruppe, die ebenfalls Trägergesteine für die prospektierten Sb-Mineralisationen darstellt, unterscheidet sich nach der Auswertung der Geländedaten signifikant von Calcare Cavernoso. Die Kalke zeigen durchschnittliche Verwitterungsresistenz; die überwiegend neutral braun gefärbten Böden zeigen normale Ausbildung; A-, B- und C-Horizont sind meist entwickelt. Ihre Zusammensetzung entspricht weitgehend dem Durchschnitt der beprobten Böden. Die Bodenfeuchtigkeit ist eher überdurchschnittlich, die Böden werden intensiv genutzt, der Macchiaanteil liegt lediglich bei einem Drittel.

Flysch: Der hier angesprochene sedimentäre Anteil der Ligurischen Flysche stellt eine Wechselfolge von Tonen, Mergeln und Kalken dar. Mächtigere Kalkbänke treten nur untergeordnet auf, Sandsteine fehlen in den beprobten Gebieten fast völlig. Dementsprechend sind die Flysche durch unterdurchschnittliche Verwitterungsresistenz und gute Bodenbildung charakterisiert. Die Ton-reichen, überdurchschnittlich feuchten Büden eignen sich besonders für landwirtschaftliche Nutzung.

Zur Klärung wechselseitiger Beziehungen der Geländedaten zu den Spurenelementkonzentrationen wurden die Geländedaten mit Hilfe ihrer zugehörigen Antimonkonzentration in zwei Gruppen mit Sb-Werten $\leq$ 25 ppm bzw. $>$ 25 ppm geteilt. Die Probenzahl pro Gruppe beträgt 2461 bzw. 1726. Wie bei den vorhergehenden Untersuchungen aller Geländedaten kommt auch jetzt der Variablen GESTEIN besondere Bedeutung zu. Die Auswertungen ergeben:

- Kontingenztafel GESTEIN / LIEGENDES: 'Calcare Cavernoso' zeigt bei hohen Sb-Gehalten einen deutlich höheren Anteil an 'Anstehendem', untergeordnet auch an 'Ton/Humus' und 'Ton' im Liegenden der Probe. Umgekehrt bei 'Flysch': Hier wird ein hoher Anteil von 'Anstehendem' bei niedrigen Sb-Werten beobachtet.

- Kontingenztafel GESTEIN / FARBE: Die Farbe 'rotbraun' ist bei 'Calcare Cavernoso' und hohen Antimon-Gehalten überdurchschnittlich vertreten. Bei niedrigen Sb-Werten gilt dasselbe für 'braun'. Bei den anderen Sb-Trägergesteinen 'Kalk' und 'Sandstein' deutet sich dieser Trend ebenfalls in abgeschwächter Form an. Kein deutlicher Zusammenhang zwischen Sb-Gehalten und Bodenfarbe wird bei 'Flysch' und den übrigen Barrieregesteinen beobachtet.

- Kontingenztafel GESTEIN / ZUSAMMENSETZUNG: Der Anteil von 'Ton' bei der Probenzusammensetzung ist bei 'Calcare Cavernoso' in der Gruppe der hohen Sb-Gehalte deutlich größer. Leicht angedeutet findet sich dieser Trend auch bei 'Kalk' und 'Sandstein', den übrigen potentiellen Trägergesteinen von Sb-Mineralisationen, wieder. Für die impermeablen Barrieregesteine, allen voran 'Flysch' werden keine eindeutigen Trends beobachtet.

- Kontingenztafel GESTEIN / FEUCHTIGKEIT: Eine leichte Tendenz zu höherer Bodenfeuchtigkeit in 'Calcare Cavernoso'-Böden bei gleichzeitig erhöhten Sb-Werten zeichnet sich ab. Sonst keine sicheren Aussagen möglich.

- Kontingenztafel GESTEIN / ORGANISCHES MATERIAL: Deutlich erhöhte Anteile an organischem Material sind bei hohen Sb-Gehalten in 'Calcare Cavernoso' und 'Flysch' erkennbar.

Im Gegensatz zu Calcare Cavenoso, sonstigen Kalken und Sandsteinen, den potentiellen Sb-Trägergesteinen, werden bei Flyschen und den übrigen Deckschichten, also den weitgehend impermeablen Barrieregesteinen, generell sehr viel geringere, meist nicht eindeutig interpretierbare Trends festgestellt. Allerdings liegt hier die Probenzahl mit erhöhten Sb-Gehalten (siehe auch Tabelle 7.19.) deutlich niedriger.

Die beobachteten Unterschiede bei der Verteilung der Geländedaten in Bezug auf niedrige bzw. hohe Antimongehalte sind bei weitem nicht ausgeprägt genung, um diese Merkmale bei der Prospektion im Gelände verwenden zu können. Die statistische Erfassung der Verteilung einer großen Datenmenge läßt jedoch Trends deutlich werden und liefert möglicherweise wichtige Anhaltspunkte für theoretische Modelle, aber auch deren prak-

tische Anwendung.

Besonders bei den potentiellen Sb-Trägergesteinen, allen voran Calcare Cavernoso, untergeordnet bei den vorwiegend jurassischen Kalken und den Sandsteinen, lassen sich deutliche Unterschiede in der Bodenbildung zwischen Material mit hohen und niedrigen Sb-Konzentrationen beobachten. Die hydrothermale Alteration der liegenden Gesteinsserien (siehe Abschnitt 2.6.) zeigt sich durch statistisch häufigere Rotfärbung und höheren Tonanteil der Böden.

Der höhere Anteil an organischem Material in Proben mit hohen Sb-Gehalten kann bei Calcare Cavernoso durch den erhöhten Anteil von Proben aus dem A-Horizont erklärt werden. Durch die Neigung des Calcare Cavernoso A-C-Böden auszubilden ist dies also erklärlich. Allerdings werden bei Flysch in Sb-reichen Böden ebenfalls erhöhte Anteile an organischem Material beobachtet. Dies deutet doch auf eine Affinität von Sb an organische Stoffe im Boden hin.

7.1.3. Smallest Space Analyse

Die Geländedaten sind, wie bereits erwähnt, nominal- bzw. ordinalskaliert. D.h. eine Faktorenanalyse ist nicht sinnvoll durchführbar. Um neben der Kontingenzanalyse etwaig bestehende Variablenzusammenhänge auch durch 'multivariate' Auswertungen zu überprüfen, wurde eine Smallest Space Analyse durchgeführt. Das Programm SSA1 (Toledano 1976) liefert ein allgemeines, nichtmetrisches Verfahren, um für beliebige Punktekonfigurationen den kleinsten euklidischen Raum zu finden. Ein dreidimensionales Koordinatensystem erfüllt im vorliegenden Fall die Programmanforderungen.

Tabelle 7.5. gibt die Entfernungen der Variablen zueinander in dem dreidimensionalen Koordinatensystem an. Je kleiner die Entfernungen, desto größer der Variablenzusammenhang. In Reihenfolge zunehmender Entfernungen lauten die wichtigsten Variablenkombinationen:

- PROFIL / ZUSAMMENSETZUNG

- GESTEIN / NUTZUNG

- GESTEIN / TOPOGRAPHIE

- TOPOGRAPHIE / NUTZUNG

Die übrigen Variablenkombinationen zeigen nur geringe Verknüpfungen. Neben dem selbstverständlichen Zusammenhang zwischen dem Bodenhorizont (PROFIL) und dessen jeweils kennzeichnender Zusammensetzung, zeigt sich, wie bei der Kontingenzanalyse, die überragende Bedeutung der Variablen GESTEIN, die die liegenden Gesteinsserien klassifiziert.

7.2. Haupt- und Nebenelementanalysen

An 262 Bodenproben aus den Beprobungsgebieten BAGNI DI PETRIOLO, CETINE SÜD und FRASSINE I wurden EDRFA-Haupt- und Nebenelementanalysen durchgeführt. Mehrfachanalysen wurden für die folgenden Auswertungen gemittelt.

7.2.1. Deskriptive Statistik

Verwendetes Programm: SPSS-CONDESCRIPTIVE (Nie et al. 1975). Tabelle 7.6. gibt Mittelwerte und Standardabweichung der 10 Haupt- und Nebenelemente für alle Analysen und jeweils getrennt für Verrucano-, Calcare Cavernoso- und Flyschböden an. In Tabelle 7.7. sind die Mittelwerte der Haupt- und Nebenelementzusammensetzung für die unterschiedenen Bodenfarben zusammengestellt. Zur Angabe weiterer deskriptiver statistischer Kenngrößen für das gesamte Analysenmaterial siehe auch Tabelle 5.10.

Die Auswertungen zeigen den weitgehend alterierten Charakter des Calcare Cavernoso bzw. seiner Böden in den untersuchten Gebieten an. Die Silifizierung des Calcare Cavernoso führt zu relativer Armut an Ca und Mg und zur Anreicherung von SiO_2 in den Böden. Die Unterschiede der mittleren Zusammensetzung verschiedenfarbiger Böden sind gering. Die Fe-Anreicherung in stark rot gefärbtem Bodenmaterial ist unerwartet gering.

7.2.2. Korrelationen

Verwendetes Programm: SPSS - PEARSON CORR (Nie et al. 1975). Tabelle 7.8. gibt die Pearson-Korrelationskoeffizienten für die Auswertung aller durchgeführten Haupt- und Nebenelementanalysen wieder. Auffallend sind die generell negativen, meist hohen Koeffizienten für die Korrelationen von SiO_2 mit den übrigen Elementen; dies gilt auch für das Paar SiO_2 / Fe_2O_3. Die deutlichen positiven Korrelationen zwischen MgO, Al_2O_3 und K_2O können möglicherweise auf den gemeinsamen Einbau in Tonminerale zurückgeführt werden. Aufgegliederte Korrelationsauswertungen für einzelne Bodentypen, z.B. Calcare Cavernoso- oder Flysch-Böden, lassen keine deutlichen Differenzierungen erkennbar werden.

Zur Klärung der Zusammenhänge zwischen Haupt- und Nebenelementanalysen und den Spurenelementanalysen wurden ebenfalls Pearson-Korrelationen verwendet. Die errechneten Koeffizienten liegen bei maximal 0,4. Die Korrelationskoeffizienten von Sb mit Fe_2O_3 bzw. SiO_2 liegen noch niedriger. Die errechneten Koeffizienten sind nicht sinnvoll interpretierbar. Auch weiterführende Auswertungen, z.B. Mittelwertbildungen für Haupt- und Nebenelemente innerhalb bestimmter Sb-Konzentrationsbereiche, führten zu keinem eindeutigen

7.2.3. Resumee

Aus den dargestellten Untersuchungen ergibt sich, daß die Haupt- und Nebenelementzusammensetzung der Bodenproben von den dokumentierten Geländevariablen, aber auch von den untersuchten Spurenelementgehalten relativ unabhängig ist. Art, Form und Ausdehnung hydrothermaler Alterationszonen, wie sie anhand der Spurenelemente deutlich nachgewiesen werden konnten (siehe Folgeabschnitt 7.3.), können mit Hilfe der Haupt- und Nebenelemente nur andeutungsweise nachvollzogen, nicht jedoch ursächlich erkannt werden. Aufgrund der negativen Ergebnisse der Voruntersuchungen schien die Durchführung weiterer Analysen und Auswertungen der Haupt- und Nebenelemente nicht angebracht.

7.3. Spurenelementanalysen

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden an 5841 Bodenproben EDRFA-Analysen der 13 Spurenelemente V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb durchgeführt. Mehrfachanalysen wurden für die folgenden Auswertungen gemittelt.

7.3.1. Häufigkeitsverteilungen

Verwendetes Programm: SIR - FREQUENCIES (Robinson et al.1979). Für alle 13 untersuchten Spurenelemente wurden Häufigkeitsverteilungen für den gesamten Datenbestand durchgeführt. Zur Aufteilung in Konzentrationsbereiche wurde ein logarithmischer Maßstab verwendet. Die Ergebnisse sind in Histogrammform in den Abbildungen 5.1. bis 5.13. dargestellt.

Neben den Häufigkeitsverteilungen sämtlicher Bodenproben, wurden ausgewählte Beprobungsgebiete getrennt verarbeitet. Als Beispiel wurden die Ergebnisse für die Elemente Zn, Sr, Y, Zr, Sb, Ba und Pb für

- die drei benachbarten Gebiete S.GEROLAMO, PELAGONE und POD. BUFALO (insgesamt 320 Proben), drei Gebieten mit deutlich erhöhten Sb-Gehalten, und

- das Beprobungsgebiet CAMPIGLIA D'ORCIA (108 Proben), ein Gebiet mit Sb-Konzentrationen im Background-Bereich,

in die vorliegende Arbeit aufgenommen. Die Häufigkeitsverteilungen sind ebenfalls in Histogrammform in den Abbildungen 5.7. bis 5.13. dargestellt.

Während die Häufigkeitsverteilungen aller Spurenelementdaten annähernd log-normale Verteilung zeigen (Ausnahme: Sb, hier annähernde Chi-Quadrat- oder F-Verteilung), ergeben sich für die Proben aus Beprobungsgebieten mit erhöhten Sb-Gehalten bei den Elementen Sr, Sb, Ba und Pb deutliche bimodale Verteilungen. Bei den Elementen Zn und Zr ist die Bimodalvertei-

lung schwächer ausgeprägt, bei Y nur angedeutet. Keine Anzeichen einer Bimodalverteilung zeigen die übrigen Spurenelemente V, Cr, Co, Ni, Cu und Rb.

7.3.2. Deskriptive Statistik

Deskriptive statistische Kenngrößen für den gesamten Spurenelementdatenbestand sind (in Kapitel 6.) in den Tabellen 6.1. und 6.2. angegeben. Tabelle 8.1. zeigt die Mittelwerte aller 13 Spurenelemente getrennt für jedes der 47 Beprobungsgebiete. Der Vergleich der in Tabelle 8.1. angegebenen gemittelten Konzentrationswerte untereinander, deutet einen positiven Zusammenhang von Sb mit Sr, Ba und Pb an.

Zur Klärung wechselseitiger Beziehungen zwischen den Spurenelementanalysen und den Geländedaten werden deskriptive Auswertungen an Teilmengen aller Spurenelementdaten durchgeführt. Eine oder mehrere Geländevariable dienen zur Aufgliederung des gesamten Datenbestandes in die getrennt auszuwertenden Teilmengen.

Verwendete Programme: SIR-CONDESCRIPTIVE (Robinson et al. 1979), SPSS-CONDESCRIPTIVE (Nie et al. 1975), BMDP-1D (Dixon et al. 1981).

A. Unterlagernde Gesteinsserien

In Tabelle 7.9. ist die gemittelte Spurenelementzusammensetzung der Böden über den verschiedenen, mit Hilfe der Geländevariablen GESTEIN dokumentierten, liegenden Gesteinsserien angegeben.

In der Gruppe der Böden über Magmatiten sind die Elemente V, Cr, Co, Ni angereichert. Zr ist ebenfalls in den Magmatit-Böden, untergeordnet auch in Böden über grob- und feinklastischen Sedimenten in vergleichsweise höheren Konzentrationen vertreten. Sb ist in den Böden über potentiellen Trägergesteinen von Vererzungen angereichert: Calcare Cavernoso, übrige Kalke und Sandsteine. Den gleichen Trend zeigt Sr und in abgeschwächter Form auch Pb.

B. Bodenfarbe

Die mittlere Spurenelementzusammensetzung verschiedenfarbiger Bodenproben, untergliedert mit Hilfe der Geländevariablen FARBE, ist in Tabelle 7.10. zusammengestellt.

Bei der Auswertung des gesamten Datenbestandes werden für alle Spurenelemente - mit Ausnahme von Cu - in schwarzen und/oder rotbraunen und roten Böden überdurchschnittlich hohe Konzentrationen ermittelt. Sb zeigt in rotbraunen Böden annähernd

die doppelte Konzentration wie im Durchschnitt aller Proben. Ähnliches Verhalten zeigt Sr, bei allerdings nur geringer Probenzahl, in schwarzen Böden. Im Gegensatz zu den übrigen Elementen lassen die gemittelten Cu-Konzentrationen keinen Einfluß durch unterschiedliche Bodenfarben erkennen.

Werden nur die Calcare Cavernoso-Böden untersucht, zeigt sich ein zur Auswertung aller Proben analoges Verhalten, d.h., wiederum mit Ausnahme von Cu, Anreicherung in schwarzen und/oder rotbraunen und roten Böden.

Ein sehr viel uneinheitlicheres Bild ergibt sich bei der alleinigen Auswertung der Flyschböden. Wiederum erhöhte Gehalte in schwarzen und/oder rotbraunen und roten Böden werden bei den Elementen Sb, Ba und Pb, in abgeschwächter Form bei Co, Y und Zr beobachtet. Umgekehrte Effekte, nämlich niedrige Gehalte in schwarzen Böden, zeigen Ni, Rb und Sr. Bei V, Cr, Cu, Zn sind keine Abhängigkeiten erkennbar.

Das, im Gegensatz zu Calcare Cavernoso-Böden, weitgehende Fehlen von deutlichen Anreicherungseffekten in Flyschböden, kann vermutlich durch das fast vollständige Fehlen hydrothermaler Alterationszonen in den Ausgangsgesteinen erklärt werden.

C. Bodenfeuchtigkeit

Für die, mit Hilfe der Geländevariablen FEUCHT untergliederten, Daten sind in Tabelle 7.11. jeweils die mittleren Spurenelementkonzentrationen zusammengestellt. Teilergebnisse sind in Abbildung 7.1. grafisch veranschaulicht.

Bei der Auswertung aller Daten ergibt sich für die Elemente

- Y, Zr, Sb, Pb eine eindeutige Abnahme der Konzentrationswerte mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit. Bei Cr, Zn, Rb, und Sr ist der Trend ebenfalls in schwächerer Ausbildung vorhanden.

- V, Co, Ni, Cu, Ba ein undifferenziertes Verhalten gegenüber verschiedener Bodenfeuchte.

Völlig analoge, aber noch deutlicher ausgeprägte Entwicklungen zeigt die getrennte Auswertung der Flysch-Böden. Bei Sb wird eine Abnahme der durchschnittlichen Konzentrationswerte auf 1/4 bis 1/8 mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit gegenüber trockenen Böden beobachtet.

Ein weitgehend anderes Bild ergibt sich bei der Auswertung der Calcare Cavernoso-Böden. Eine deutliche Konzentrationsabnahme mit zunehmender Bodenfeuchte wird lediglich bei Y beobachtet. Cr, Zr, Sb und Ba zeigen dagegen bei höherem Feuchtigkeitsgehalt höhere Konzentrationswerte. Die übrigen Spurenelemente lassen keine eindeutigen Differentiationsentwicklungen erkennen; hohe Gehalte werden aber meist in gut durchfeuchteten

Böden beobachtet.

Die deutlichen Unterschiede im Verhalten der Spurenelemente bei verschiedener Bodenfeuchtigkeit zwischen Calcare Cavernoso- und Flyschböden können möglicherweise durch den deutlich höheren Tonanteil der Flyschböden, bzw. durch unterschiedliche Anteile verschiedener Tonminerale erklärt werden (siehe auch Abschnitt 8.1.2.).

D. Organisches, nicht humifiziertes Material

In Tabelle 7.12. ist die gemittelte Spurenelementzusammensetzung für alle Bodenproben, für Calcare Cavernoso- und Flysch-Böden mit jeweils verschiedenen Anteilen an organischem Material (Geländevariable ORGMAT) angegeben.

Bei der Untersuchung des gesamten Datenbestandes ergeben sich

- bei Co, Ni, Cu, Y keine deutlichen Trends. Die Konzentrationswerte scheinen vom Anteil an organischem Material unabhängig.

- bei V, Cr, Sb, Ba und Pb erhöhte Gehalte bei kleinem bzw. mittlerem Anteil an organischem Material.

- bei Zn, Rb, Sr und Zr erhöhte Konzentrationswerte bei hohen Anteilen an organischem Material.

Werden lediglich die beprobten Calcare Cavernoso-Böden betrachtet, ergibt sich ein verändertes Bild:

- Keine eindeutigen Trends bei V, Cu, Y, Ba und Pb.

- Erhöhte Konzentrationen bei niedrigen Anteilen an organischem Material für Cr und Ni.

- Erhöhte Konzentrationen bei mittleren bzw. hohen Anteilen an organischem Material für Co, Zn, Rb, Sr, Zr, Sb und Ba.

Wiederum veränderte Trends werden bei den untersuchten Flysch-Böden beobachtet:

- Deutliche Konzentrationszunahme bei niedrigen Anteilen an organischem Material für V, Cr, Y.

- Bei den übrigen Elementen ergeben sich keine bzw. unklare Differentiationen in der Verteilung der gemittelten Spurenelementgehalte.

Insgesamt betrachtet sind die Trends nicht deutlich ausgeprägt, bzw. in den unterschiedenen Gesteinsserien uneinheitlich. Nur bei Cr und Cu sind die beobachteten Effekte bei allen untersuchten Proben, wie bei lediglich Calcare Cavernoso- oder Flysch-Böden identisch. Sb zeigt die höchsten Konzentrationswerte bei mittleren (Alle Proben, Calcare Caver-

noso) bzw. hohen Anteilen (Flysch) an organischem Material.

E. Zusammensetzung

Für die, mit Hilfe der Geländevariablen ZUSAMMensetzung untergliederten Daten sind in Tabelle 7.13. jeweils die mittleren Spurenelementkonzentrationen zusammengestellt.

Bei der Untersuchung des gesamten Datenbestandes ergeben sich:

- In Ton/Humus-Böden deutlich erhöhte Spurenelementkonzentrationen für Sb und Ba, untergeordnet auch für Pb.

- Bei Humus Anreicherungen an Sr und abgeschwächt an Zn.

- In grobklastischem Material werden erhöhte Gehalte an Sr, Sb, Pb und erniedrigte Konzentrationen bei V, Cr, Co, Ni, Cu, Y, Zr und Ba beobachtet.

- Bei Sand liegen die Gehalte an V, Co und Ba unter dem Durchschnitt.

Werden lediglich die Calcare Cavernoso-Böden betrachtet, ergibt sich ein eindeutigeres Bild:

- Erhöhte Konzentrationswerte in Humus- und Ton/Humus-reichen Böden zeigen Sr, Sb (hier auch bei Ton), Ba, Pb, untergeordnet Zn und Zr.

- Sb und Pb sind zusätzlich in grobklastischem Material angereichert.

- In Sand-Böden deutlich erniedrigte Gehalte zeigen V, Cr, Co, Ni, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb. Den gleichen Effekt in abgeschwächter Form zeigen Cu, Zn und Rb.

Ein deutlich anderes Bild ergibt die Auswertung der Flysch-Böden:

- In Humus-Böden zeigen sich deutlich erhöhte Gehalte an Sb, Ba und Zr (weniger ausgeprägt).

- Sr, Zr, Pb, untergeordnet auch Ba sind in Sand-Böden angereichert.

- Bei grobklastischem Material ergeben sich überdurchschnittliche Konzentrationen für Sr und Pb; Sb- und Ba-Werte dagegen liegen deutlich unter dem Durchschnitt.

F. Liegendes Material

Tabelle 7.14. gibt die gemittelte Zusammensetzung der Spurenelementdaten an, die mit Hilfe der Geländevariablen LIEGENDes untergliedert wurden. Die Untersuchungen wurden wiederum für alle Proben gemeinsam, sowie getrennt für Calcare Cavernoso- bzw. Flyschböden durchgeführt.

Die Auswertungen für Calcare Cavernoso ergeben:

- Bei Ton/Humus im Liegenden der Probe deutlich erhöhte Gehalte für die Elemente Zn, Zr, Sb (hier höchste Gehalte in der Klasse Ton), Ba und Pb.

- Bei grobklastischem Material und Anstehendem leicht erhöhte Konzentrationen für Sr, Y, Sb (nur bei Anstehend), Ba, Pb.

- Bei Sand im Liegenden deutlich unterdurchschnittliche Werte für V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Sb, Ba und Pb; schwächer ausgeprägt bei Sr und Zr. Allerdings muß auf die niegrige Probenzahl (7) verwiesen werden. Bei einigen Elementen zeigt sich der Effekt ebenfalls in der Klasse Ton/Sand.

Bei der Auswertung der Flysch-Böden und aller Daten zeigen sich ganz ähnliche, im Einzelfall aber weniger ausgeprägte Trends.

Die Untersuchung der Spurenelementkonzentrationen, getrennt nach den verschiedenen Kodierungen der eng miteinander verknüpften Geländevariablen ZUSAMMensetzung und LIEGENDes, zeigt eine deutliche Affinität von Zn, Sr, Zr, Sb, Ba und Pb an Ton- und Humus-reiche Böden praktisch aller differenzierter Gesteine. Hier werden fast generell erhöhte Gehalte beobachtet. Ebenfalls überdurchschnittliche Konzentrationen werden bei nur schlechter Bodenbildung (grobklastisches Material oder direkt Anstehendes im Liegenden) bei den Elementen Sr, Y, Sb, Ba und Pb registriert. Dies trifft in besonders ausgeprägter Form für die Böden potentieller Trägergesteine von Sb-Mineralisationen (z.B. Calcare Cavernoso) zu. Bei den Ton-reichen Barrieregesteinen (z.B. Flysch) zeigt sich dieser Trend in nur abgeschwächter Ausbildung (Abbildung 7.2.). Unterdurchschnittliche Konzentrationen aller untersuchten Spurenelemente ergeben die Auswertungen Sand-reicher Böden.

7.3.3. Korrelationen

Zur Korrelation der Spurenelementdaten wurden zwei Verfahren verwendet:

- Pearson-Korrelation.

- Mittelwertbildung der Spurenelemente in vorgegebenen Sb-Konzentrationsklassen, im weiteren als 'Modifizierte Korrelation' bezeichnet.

Während bei der Pearson-Korrelation jedem einzelnen Analysenwert große Bedeutung zukommt, spielt die Streubreite einzelner Analysenwerte bei der 'Modifizierten Korrelation' eine geringere Rolle - wichtig ist der gemeinsame Mittelwert.

7.3.3.1. Pearson-Korrelation

Aus den in Kapitel 6 erläuterten Gründen wurden die Originaldaten vor weiteren Verarbeitungen transformiert. Sämtliche Pearson-Korrelationen wurden generell mit zwei verschieden transformierten Datensätzen berechnet:

- Einfache Logarithmierung der Originaldaten (siehe Abschnitt 6.4.A. und Tabelle 6.4.). Ergebnisse sind jeweils in der unteren Hälfte der Korrelationsmatrizes in Tabelle 7.15. bis 7.18. angegeben.

- Transformation der Originaldaten durch geteilte Funktionen (siehe Abschnitt 6.3.B. und Tabelle 6.3.). Obere Hälfte der Korrelationsmatrizes in Tabelle 7.15. - 7.18.

Die Ergebnisse der Pearson-Korrelationen wurden stichprobenartig mit Korrelationen nach Spearman verglichen. Es ergab sich stets die bei hohen Fallzahlen erwartete Übereinstimmung beider Verfahren (Verwendete Programme: SPSS-PEARSON CORR und -NONPAR CORR, Nie et al. 1975).

Bei der Korrelation der Spurenelementdaten können sich verschiedene Effekte überlagern und damit zu einem unklaren Bild geoochemischer Zusammenhänge führen. Diese sind:

- Verschiedene Ausgangszusammensetzung unterschiedlicher (z.B. Flysch- und Calcare Cavernoso-) Böden nicht alterierter liegender Gesteinsserien.

- Anreicherung und Abreicherung von Spurenelementen in den Böden durch hydrothermale Stoffverschiebungen in den Ausgangsgesteinen.

Zur Verbesserung der Aufdeckungsmöglichkeiten dieser sich überlagernder Effekte wurde die Gesamtdatenmenge in Teilmengen aufgegliedert. Von den durchgeführten Auswertungen sind die Ergebnisse der Korrelationen für folgende Daten(teil)mengen in Matrixform dargestellt:

- Sämtliche Spurenelementanalysen (Tabelle 7.15.)

- Alle Analysen mit Sb kleiner 11 ppm (Tabelle 7.16.oben)

- Alle Analysen mit Sb größer 25 ppm (Tabelle 7.16.unten)

- Calcare Cavernoso-Böden: Alle Spurenanalysen mit Sb kleiner 11 ppm (Tabelle 7.17.oben)

- Calcare Cavernoso-Böden: Alle Spurenanalysen mit Sb größer 25 ppm (Tabelle 7.17. unten)

- Flysch-Böden: Alle Analysen mit Sb kleiner 11 ppm (Tabelle 7.18. oben)

- Flysch-Böden: Alle Analysen mit Sb größer 25 ppm (Tabelle 7.18. unten)

Bei den gezeigten Pearson-Korrelationen fällt gemeinsam auf:

- Die generell niedrigen Korrelationskoeffizienten.

- Die geringen Korrelationen von Sb mit den übrigen Elementen.

- Die z.T. deutlich unterschiedlichen Koeffizienten für die verschieden transformierten Datensätze.

D.e, im Vergleich zu anderen geochemisch-statistischen Untersuchungen, relativ niedrigen Korrelationskoeffizienten können vermutlich zumindest teilweise durch die kleine Probenzahl der vorliegenden Untersuchung erklärt werden. Zudem stammen die Proben nicht aus einem engbegrenzten Areal, sondern aus 47, über die südliche Toskana verteilten Beprobungsgebieten. werden nur Teilmengen betrachtet, so liegen die Koeffizienten auf einem höheren Niveau.

Die z.T. deutlich unterschiedlichen Korrelationskoeffizienten für die verschieden transformierten Datensätze erklären sich durch die unterschiedlichen Wirkungen der Transformationen. Siehe hierzu Kapitel 6.5.

D.e sehr niedrigen Korrelationskoeffizienten von Sb deuten im ersten Moment auf fehlende geochemische Zusammenhänge mit den übrigen Elementen hin. Betrachtet man jedoch die Teilmengenauswertungen (Tabelle 7.16. - 7.18.) so wird der Einfluß der hydrothermalen Alteration und damit verbunden auch der Anreicherung von Sb deutlicher erkennbar. Die Koeffizienten selbst deuten allerdings lediglich auf eine positive Verknüpfung von Sb mit Pb hin.

Ein Vergleich der Korrelationsmatrizes aller Daten (Tabelle 7.15.) mit analogen Auswertungen für Proben mit Sb-Gehalten in den berechneten o.g. - 10 ppm und 26 - max (Tabelle 7.16.) zeigt deutlich die Überlagerungseffekte von originalen, nicht veränderten und durch hydrothermale Alteration überprägten Material. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei Elementen mit Ordnungszahlen größer/gleich 30 (Zink).

Werden die Daten noch weiter aufgegliedert und nur Böden über bestimmten Gesteinen (z.B. Calcare Cavernoso) betrachtet, so ergibt sich eine weitaus deutlichere Ausprägung des Effekts. Während die Korrelationskoeffizienten alterierter Calcare Cavernoso-Böden (Tabelle 7.17.unten) weitgehend mit denen aller Daten alterierter Böden (Tabelle 7.16.unten) übereinstimmen, zeigen auch bei der Auswertung der nicht veränderten Böden (Tabelle 7.17.oben), für Calcare Cavernoso-Böden typische geo-

chemische Verknüpfungen. Die fast generell hohen positiven Korrelationen der leichten Spurenelemente (Ordnungszahlen 23 - 29 (37) = V bis Cu (Rb)) werden durch die hydrothermale Alteration deutlich verringert bzw. häufig völlig beseitigt. An ihrer Stelle enstehen neue, meist allerdings schwächer ausgebildete Korrelationen zwischen anderen, vorwiegend schwereren Elementen ((Zn) Sr bis Pb). Die systematische Veränderung einiger Korrelationskoeffizienten mit zunehmenden Sb-Konzentrationen ist in Abbildung 7.3. graphisch veranschaulicht.

Bei der alleinigen Auswertung der Flysch-Böden (Tabelle 7.18.) ergeben sich generell ähnliche Effekte: Minderung hoher positiver Korrelationen der leichteren, Verstärkung der Korrelationen bei den schwereren Spurenelementen. Im Detail ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Folgen hydrothermaler Alteration in Calcare Cavernoso-Böden.

7.3.3.2. 'Modifizierte Korrelation'

Da die Ergebnisse der Pearson-Korrelation besonders im Hinblick auf das Element Sb zu nur unbefriedigenden, keine deutlichen Korrelationen aufzeigenden Ergebnissen führte, wurde als ergänzende Untersuchung ein mehr empirisches Verfahren angewandt:

- Zur gemeinsamen Auswertung aller Spurenelementanalysen wurde die Gesamtdatenmenge nach ihren Sb-Gehalten in 14 Gruppen aufgeteilt. Die Intervallgrenzen der Sb-Konzentrationen wurden nach einem annähernd logarithmischen Maßstab gewählt. Für jede der so gebildeten Gruppen wurde der zugehörige arithmetische Mittelwert und weitere deskriptive statistische Kenngrößen für die 13 untersuchten Spurenelemente berechnet.

- Für die detailliertere, getrennte Auswertung verschiedener Böden (z.B. Calcare Cavernoso-Böden) wurden die gesamten Daten nach einer ebenfalls logarithmischen Skala in - um der verringerten Fallzahl pro Gruppe Rechnung zu tragen - jeweils 8 Gruppen aufgegliedert und ebenfalls die zugehörigen Mittelwerte berechnet.

In Tabelle 7.19. sind Intervallgrenzen, Fallzahlen und die berechneten arithmetischen Mittelwerte für die gemeinsame Auswertung aller Daten und für Präverrucano-, Verrucano-, Calcare Cavernoso-, Flysch-Böden, Böden anderer Deckschichten, Kalk- und Sandstein-Böden und Böden von Magmatiten jeweils für alle untersuchten Spurenelemente angegeben. Für die Elemente Pb, Sr, Ba, Y, Zr, Zn, Rb, Co und Ni werden Teilergebnisse zusätzlich in Histogrammform in den Abbildungen 7.4. bis 7.12. vorgestellt.

Werden bei zunehmenden Sb-Konzentrationen ebenfalls systematisch zunehmende Mittelwerte eines anderen Spurenelementes beobachtet, so bedeutet dies eine 'positive Korrelation'. Ergeben sich dagegen abnehmende Mittelwerte, so bedeutet dies

'negative Korrelation'. Verändern sich die Mittelwerte der anderen Spurenelemente nicht, oder sprunghaft und unsystematisch, so kann mit dieser Methode keine 'Korrelation' erkannt werden. Die Ergebnisse lassen sich in wenige Gruppen gliedern:

- Keine Korrelation mit Sb zeigen die Elemente V, Cr, Cu. Ni zeigt mit Ausnahme der Calcare Cavernoso-, Sandstein-Böden und Böden von Deckschichten (außer Flysch), Rb mit Ausnahme der Calcare Cavernoso- und untergeordnet auch der Kalk- und Sandstein-Böden ebenfalls keine Korrelation mit Sb.

- Negative Korrelation mit Sb lassen Co (außer Böden von Magmatiten) und Ni (nur in Calcare Cavernoso-, Sandstein-Böden und Böden von Deckschichten Allgemein) erkennen.

- Positive Korrelation mit Sb zeigen Pb, Sr, Zn und Rb (nur in Calcare Cavernoso-Böden und weniger ausgeprägt in Kalk- und Sandstein-Böden). Pb, Sr und Zn zeigen in der Gruppe der höchsten Antimon-Konzentrationen (Sb größer 2512 ppm) allerdings häufig wieder niedrigere Werte.

- Positive Korrelation mit Sb bei niedrigen und mittleren Sb-Gehalten, negative Korrelation bei hohen Sb-Konzentrationen ist bei den Elementen Y (Ausnahme Kalk-Böden), Zr und Ba mit großer Sicherheit erkennbar.

Bemerkenswert an den Ergebnissen sind insbesondere folgende Phänomene:

- Verschiedenes Verhalten einiger Spurenelemente in Böden unterschiedlicher Ausgangsgesteine (z.B. Ni, Abbildung 7.12.).

- Die Existenz negativer Korrelationen mit Sb (z.B. Co, Abbildung 7.11.).

- Wechselnde Korrelationen, d.h. positive Korrelationen bei niedrigen und mittleren Sb-Gehalten, negative Korrelationen bei hohen Sb-Konzentrationen (z.B. Ba, Abbildung 7.6.).

- Positive Korrelationen beginnen erst bei deutlich erhöhten Sb-Konzentrationen (z.B. Sr, Abbildung 7.5.).

Im Gegensatz zu den durchgeführten Pearson-Korrelationen zeigen die Ergebnisse der 'Modifizierten Korrelation' Interelementverknüpfungen von Sb mit Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Pb an. Die Methode der Mittelwertbildung innerhalb von Bereichen bestimmter Sb-Konzentrationen, d.h. die getrennte Verarbeitung einzelner Sb-Konzentrationsintervalle führte zu positiven, lagerstättenkundlich interpretierbaren Ergebnissen (siehe Kapitel 8 und 9). Das relative Versagen der Pearson-Korrelation ist durch die große Streubreite einzelner Analysenwerte verständlich. Bei der Mittelwertbildung innerhalb hinreichend besetzter Intervalle wird diese große Varianz ausgeglichen.

7.3.4. Clusteranalyse

Unter dem Begriff der Clusteranalyse versteht man Verfahren zur Gruppenbildung. Zu Grundlagen und zur Anwendung von Clusteranalysen siehe Davis (1973), Dixon et al. (1981), Schuchard-Fischer et al. (1980).

7.3.4.1. Clusteranalyse von Variablen

Entgegen den üblicheren Anwendungen der Clusteranalyse, der Gruppenbildung von Fällen, wurde hier eine Gruppenbildung von Variablen, also den 13 untersuchten Spurenelementen angestrebt. Verwendetes Programm: BMDP-1M (Dixon et al. 1981).

Am Ausgangspunkt der Clusteranalyse bildet jede Variable ein Cluster, Endpunkt ist die Zusammenfassung aller Variablen in ein gemeinsames Cluster. Wie weit die Zusammenfassung der Variablen in Cluster sinnvoll ist, bleibt weitgehend der individuellen Interpretation überlassen. Die Rechenverfahren geben mit der Angabe von Ähnlichkeitsmaßen oder Distanzniveaus lediglich eine Hilfestellung.

Für die praktische Durchführung der Clusteranalyse stehen verschiedene Ähnlichkeitsmaße und Kriterien zur Verbindung von Einzelclustern zur Verfügung. Insgesamt 12 Variationsmöglichkeiten wurden getestet. Die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren können trotz geringer Abweichungen untereinander als konsistent angesehen werden. Die Ergebnisse für das Ähnlichkeitsmaß "Pearson-Korrelationskoeffizient" und die Verknüpfungsregel "durchschnittliche Ähnlichkeit" sind für die, durch geteilte Funktionen transformierten und die einfach logarithmierten Spurenelementdaten in Abbildung 7.13. in Form von Dendrogrammen dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend große Ähnlichkeit von

- V, Co, Ni und (bei geringerer Ähnlichkeit) Cr

- Rb, Sr, Zr, Ba

Die übrigen Elemente Cu, Zn, Y, Sb, Ba zeigen bei den verschieden transformierten Daten wechselnde Ähnlichkeiten:

- Cu-Zn bzw. Cu-Y

- Sb-Pb bzw. Zn-Pb

Zusammenfassend ergibt sich aus der Clusteranalyse eine Trennung der 13 Spurenelemente in zwei Großgrupen:

- V, Co, Ni, Cr

- Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb

Die Elemente Cu und Zn nehmen nach den Ergebnissen der durchgeführten Clusteranalysen eine mittlere Position ein, die keiner der beiden Großgruppen eindeutig zuzuordnen ist.

7.3.4.2. Clusteranalyse von Fällen

Clusteranalysen von Fällen wurden mit dem Ziel durchgeführt die 47 beprobten Gebiete in Gruppen zu gliedern, die

- die regionale Variation der Spurenelementgehalte beschreiben bzw.

- eine Abschätzung wirtschaftlicher Erfolgschancen bieten.

Zur Clusteranalyse wurden die in Tabelle 8.1. angegebenen arithmetischen Mittelwerte der Spurenelementkonzentrationen aus den einzelnen Beprobungsgebieten verwendet. Der Versuch z.B. nur Daten von Calcare Cavernoso-Böden mit erhöhten Antimongehalten (Sb größer 25ppm) zur Clusteranalyse zu verwenden, führte aufgrund der dann auftretenden Datenlücken zu nicht befriedigenden Ergebnissen.

Beide Untersuchungsziele wurden mit jeweils zwei Clusterverfahren untersucht:

- Hierarchisches Clusterverfahren: Zu Beginn der Analyse bildet jeder Fall ein getrenntes Cluster. Schrittweise Vereinigung von je zwei Clustern; am Ende der Analyse sind sämtliche Fälle in einem Cluster zusammengefaßt. Die Ausgangsdaten werden vor der eigentlichen Analyse standardisiert (Mittelwert = 0, Varianz = 1). Verwendetes Programm: BMDP-2M (Dixon et al. 1981).

- Bei dem zweiten Verfahren werden die, am Anfang der Analyse in einem Cluster vereinigten, Analysen schrittweise in eine festzulegende Endzahl von Clustern aufgeteilt und in einem iterativem Verfahren die einzelnen Fälle den Clustern bestmöglich neu zugeordnet. Die Ausgangsdaten werden vor der eigentlichen Analyse standardisiert (Vatianz = 1). Verwendetes Programm: BMDP-KM (Dixon et al. 1981).

Es wurden wiederum verschiedene Ähnlichkeitsmaße und Kriterien zur Verbindung bzw. Trennung von Clustern verwendet. Die Ergebnisse der beiden Verfahren unterscheiden sich nur geringfügig und können somit als konsistent gelten.

Die Ergebnisse der Clusteranlyse der Elemente

- Sr, Ba, Pb, also der am besten mit Sb korrelierten Elemente (Abbildung 7.14. und 7.15.) und

- Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb (Abbildung 7.16.)

zeigen eine deutliche regionale Gliederung der Beprobungsgebiete. Diese Gliederung wird bei Verwendung der am besten mit Sb korrelierten Elemente besonders deutlich. In beiden Fällen zeigen die Ergebnisse der Clusteranalyse in ihrer regionalen Anordnung (siehe Abbildungen 8.7. und 8.8.) keinen Bezug zu den Sb-Gehalten der einzelnen Beprobungsgebiete.

Die Ergebnisse der Clusteranalyse der Elementverhältnisse Sb/Sr, Sb/Ba, und Sb/Pb (Abbildung 7.17.) ergeben demgegenüber einen deutlichen Bezug zu den Sb-Gehalten einzelner Beprobungsgebiete. Die regionale Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 8.10. veranschaulicht die Differenzen, die besonders in Beprobungsgebieten mit nur mittleren Sb-Gehalten auftreten. Diese beobachteten Relativierungen werden als Hilfe zur Beurteilung wirtschaftlicher Fragestellungen angesehen.

7.3.5. Faktorenanalyse

Hauptkomponenten- und Faktorenanalyse i.e.S. gehören zur Gruppe der multivariaten statistischen Verfahren. Ziel der Faktorenanalyse ist, aus einer Vielzahl möglicher Variablen die von einander unabhängigen Einflußfaktoren herauszukristallisieren. Die hohe Abhängigkeit vieler Meßvariablen ist ein allgemeines Kennzeichen geochemischer Daten. Dies bedeutet eine gute Voraussetzung mit Hilfe der Faktorenanlyse die Anzahl der Meßvariablen auf wenige, voneinander unabhängige Faktoren oder Komponenten zu reduzieren. Letzliches Ziel ist die geologische Interpretation dieser Faktoren. Zu Grundlagen und zur Anwendung der Faktorenanalyse siehe Davis (1973), Klovan (1975), Marinell (1977), Morrison (1976), Nie et al. (1975), Schuchard-Fischer et al. (1980), Überla (1971).

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt (Verwendetes Programm: SPSS-FACTOR, Nie et al. 1975):

- Hauptkomponentenanalyse (PA 1) im R-Mode mit Varimax-, Quartimax- und Equimax-Rotation.

- Faktorenanalyse i.e.S. (PA 2), ebenfalls im R-Mode mit Varimax-, Quartimax- und Equimax-Rotation.

Aus theoretischen Überlegungen erscheinen die Faktorenanalyse i.e.S. mit Varimax-Rotation am geeignetsten zur Lösung der Problemstellung. Im Gegensatz zur Hauptkomponentenanalyse wird bei der Faktorenanalyse i.e.S. nicht die gesamte Varianz der Ausgangsvariablen durch die gefundenen Faktoren erklärt; es verbleibt eine merkmalsspezifische Restvarianz. Die Varimax-Rotation erscheint besonders geeignet, da sie die hohe Ladung von mehreren Variablen in einem Faktor begünstigt.

Sämtliche Untersuchungen wurden generell für zwei verschieden transformierte Datensätze berechnet (zur Datentransformation siehe Kapitel 6):

- Einfache Logarithmierung der Originaldaten (siehe auch Abschnitt 6.4.A und Tabelle 6.4.).

- Transformation der Originaldaten durch geteilte Funktionen (siehe Abschnitt 6.3.B und Tabelle 6.3.).

Faktorenanalysen wurden für alle Daten gemeinsam, sowie wiederum für Teilmengen mit hohen, bzw. niedrigen Sb-Konzentrationen und verschiedenen Gesteinsserien im Liegenden durchgeführt. Die Ergebnisse sind für folgende Daten(teil)mengen in der vorliegenden Arbeit wiedergegeben:

- Sämtliche Spurenelementanalysen mit einem Vergleich der verschiedenen Verfahren (Tabelle 7.20.).

- Alle Analysen mit Sb kleiner 11 ppm (Tabelle 7.21., 7.22.).

- Alle Analysen mit Sb größer 25 ppm (Tabelle 7.21., 7.22.).

- Calcare Cavernoso-Böden: Sämtliche Analysen mit Sb kleiner 10 ppm (Tabelle 7.21., 7.22.).

- Calcare Cavernoso-Böden: Sämtliche Analysen mit Sb größer 25 ppm (Tabelle 7.21., 7.22.).

- Flysch-Böden: Alle Analysen mit Sb kleiner 11 ppm (Tabelle 7.21., 7.22.).

- Flysch-Böden: Alle Analysen mit Sb größer 25 ppm (Tabelle 7.21., 7.22.).

Bei dem Vergleich der verschiedenen Verfahren und Rotationen zeigen die Ergebnisse in Tabelle 7.20. zwar geringe Variationen, sind jedoch in sich konsistent. Für alle Auswertungen fällt gemeinsam auf:

- Niedrige Eigenwerte der ersten Faktoren (Der Eigenwert eines Faktors ist ein Maßstab für die, durch den jeweiligen Faktor erklärte Varianz aller Variablen: Der Eigenwert ist gleich der Summe der quadrierten Faktorladungen).

- Meist niedrige Kommunalitäten (Kommunalitäten beschreiben den Anteil der erklärten Varianz aller Faktoren für jeweils eine Variable: Die Kommunalität ist gleich der Summe der quadrierten Faktorladungen einer Variablen aus allen Faktoren).

- Niedrige Faktorladungen (Anteil der Varianz einer Variablen, die in einem Faktor erklärt wird).

D.h., durch das Faktorenmodell wird nur ein vergleichsweise geringer Anteil der gesamten Varianz der Spurenelementdaten erklärt. Die Ergebnisse lassen jedoch sehr ähnliche Elementassoziationen immer wieder erkennen. Alle Auswertungen zeigen folgende Assoziationen:

- V, Co, untergeordnet auch mit Ni, Zn

- Cu, Y, untergeordnet auch mit Zn

- Pb, Zn

Mit Ausnahme der Calcare Cavernoso-Böden mit Sb größer 25 ppm gilt gemeinsam:

- Rb, Zr, untergeordnet mit Sr, Y, Ba

- Cr, Ni (ebenfalls nicht bei Flysch-Böden mit Sb kleiner 10 ppm)

Erhöhte Faktorladungen gemeinsam mit Sb zeigen

- bei der Auswertung aller Daten gemeinsam in einem Faktor Zn, Sr, Sb, Ba, Pb, untergeordnet auch Cr,

- bei der Auswertung der Calcare Cavernoso-Böden mit Sb-Konzentrationen über 25 ppm in zwei getrennten Faktoren Sr, Zr, Sb, Ba, Pb, untergeordnet auch V, Cr, Cu. Interessant erscheint ein dritter Faktor mit hohen Ladungen von Zn, Rb, Pb bei gleichzeitig niedriger Ladung von Sb. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der 'Modifizierten Korrelation' , die für Calcare Cavernoso-Böden mit erhöhten Sb-Konzentrationen eine positive Korrelation von Sb mit Rb ergab, lassen dem Faktor ebenfalls Bedeutung zukommen.

Die Faktoren mit erhöhten Sb-Ladungen werden, als die sekundäre Dispersion beschreibend, interpretiert. Wird bei den übrigen Auswertungen höchstens ein Faktor mit erhöhten Sb-Faktorladungen berechnet, so sind es in Calcare Cavernoso-Böden mit erhöhten Sb-Konzentrationen zwei Faktoren und ein dritter in vermutlich engem Zusammenhang. Gleichzeitig verschwinden hier zahlreiche, sonst generell auftretende Elementassoziationen, wie z.B. Rb-Sr.

Geologisch schwer interpretierbar ist die gelegentliche Assoziation Sb-Cr. Vergleiche mit den Ergebnissen der 'Modifizierten Korrelation' lassen bei den Faktorauswertungen Zusammenhänge von Sb mit Co, Ni, Rb (nur indirekte Assoziation bei der Faktoranalyse) und Y vermissen.

7.4. Verfahrenstechnisches Resumee

Die statistischen Auswertungen der Geländedaten, der Haupt- und Nebenelement- und der Spurenelementanalysen beginnen mit univariaten Verfahren und werden mit bivariaten Verfahren

fortgesetzt. Fortgeschrittene Auswertungen erfolgen mit pseudomultivariaten und echten multivariaten Verfahren. Die statistischen Auswertungen werden zuerst immer innerhalb einer Datengruppe, z.B. den Geländedaten durchgeführt. Darauffolgend werden die Zusammenhänge zwischen Datengruppen, z.B. Spurenelementanalysen und Geländedaten, untersucht.

Mit Hilfe der univariaten Verfahren wird der Datenbestand beschrieben, so z.B. die Belegungsdichte der nominal- oder ordinalskalierten Geländevariablen. Die Verteilung intervallskalierter Daten, z.B. der Spurenelementanalysen, gibt Anhaltspunkte für eventuell notwendige Datentransformationen.

Angewendete bivariate Methoden sind im wesentlichen 'Korrelationsverfahren' zwischen jeweils zwei Variablen. Mit Hilfe von Kontingenztafeln werden die nominal- und ordinalskalierten Geländedaten untersucht, Pearson-Korrelationen zeigen einfache Abhängigkeiten zwischen den intervallskalierten Variablen. Hier muß allerdings auf die relativ enttäuschenden Ergebnisse der Pearson-Korrelation in der vorliegenden Untersuchung hingewiesen werden. Sehr wichtig und aussagekräftig sind dagegen die Ergebnisse des recht empirischen Verfahrens der 'modifizierten Korrelation'. Die Anwendung dieser hier vorgestellten Methode verspricht bei großen, stark streuenden Datenmengen die Erkennung überlagerter Trends und ist zudem unter Verwendung der elektronischen Datenverarbeitung problemlos durchzuführen.

Weitere wichtige Ergebnisse ergeben die 'multivariaten' Verfahren der Cluster- und Faktorenanalyse. Die berechneten Faktorenmodelle erklären allerdings nur einen geringen Teil der gesamten Varianz innerhalb des Datenmaterials, d.h. ihre Aussagekraft ist relativ gering.

Entscheidend erscheint somit die Anwendung mehrerer, verschiedener statistischer Verfahren, sowie eine zusätzliche Kontrolle durch empirische Verfahren, wie z.B. durch die 'modifizierte Korrelation'. Nur Ergebnisse, wie z.B. die positive Verknüpfung von Sb und Pb, die in praktisch allen unterschiedlichen Auswertungen immer wieder auftreten, dürfen als wahr angesehen und daraufhin geologisch interpretiert werden.

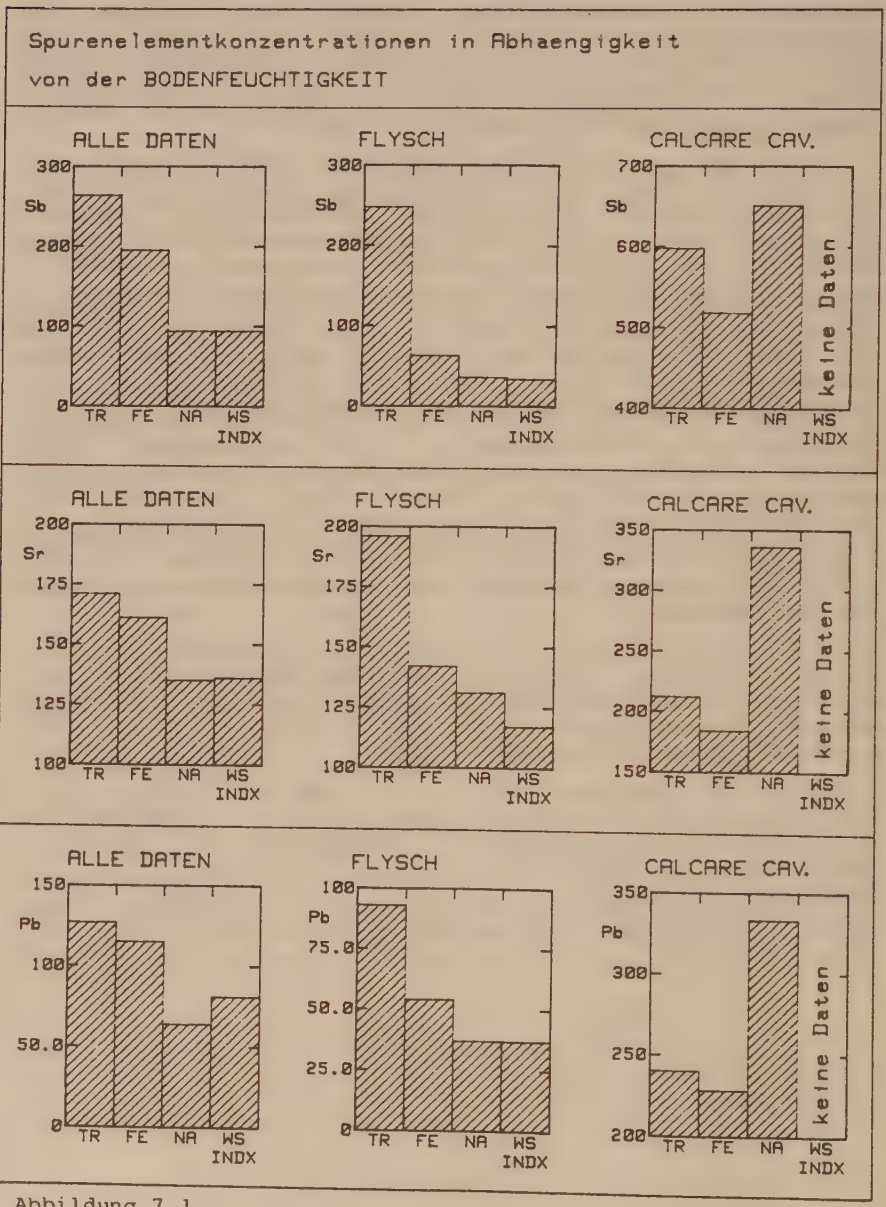


Abbildung 7.1.

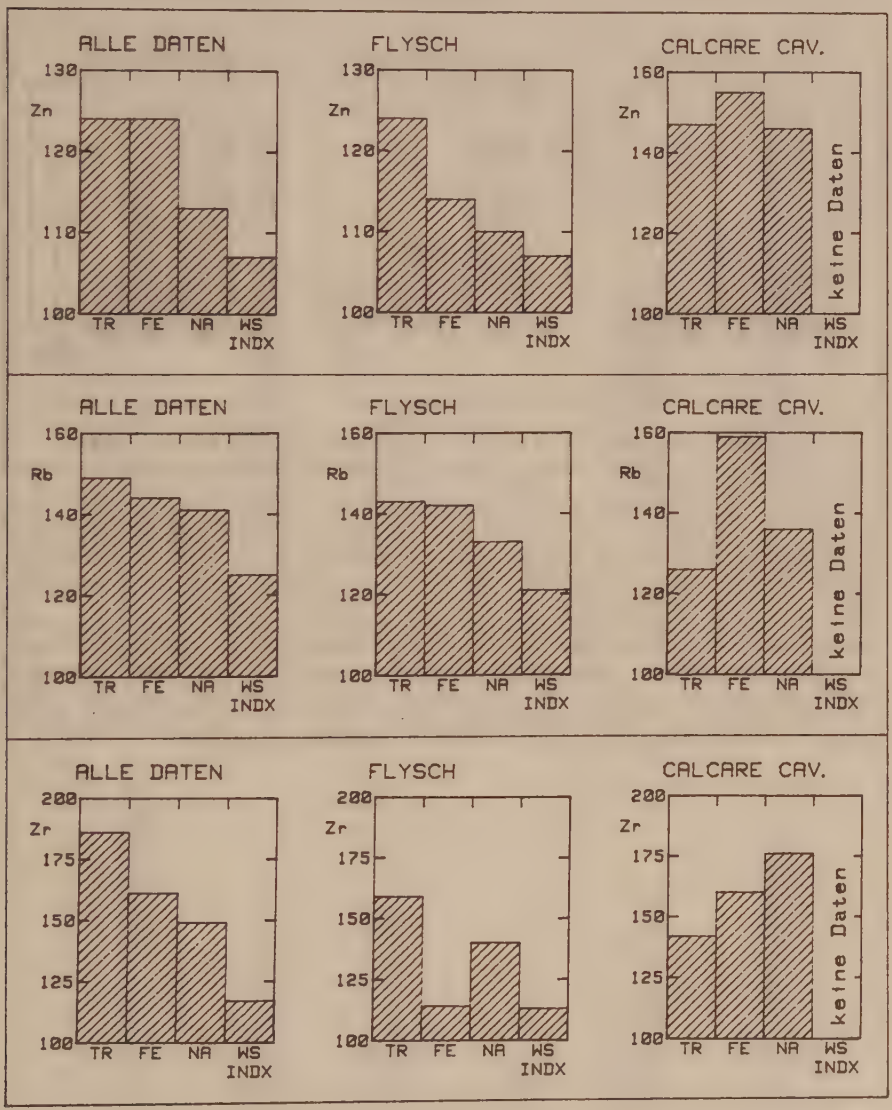


Abbildung 7.1.

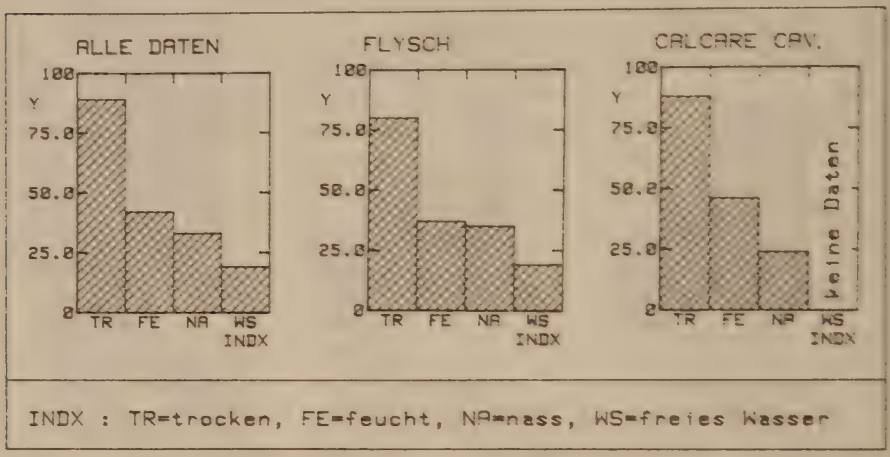
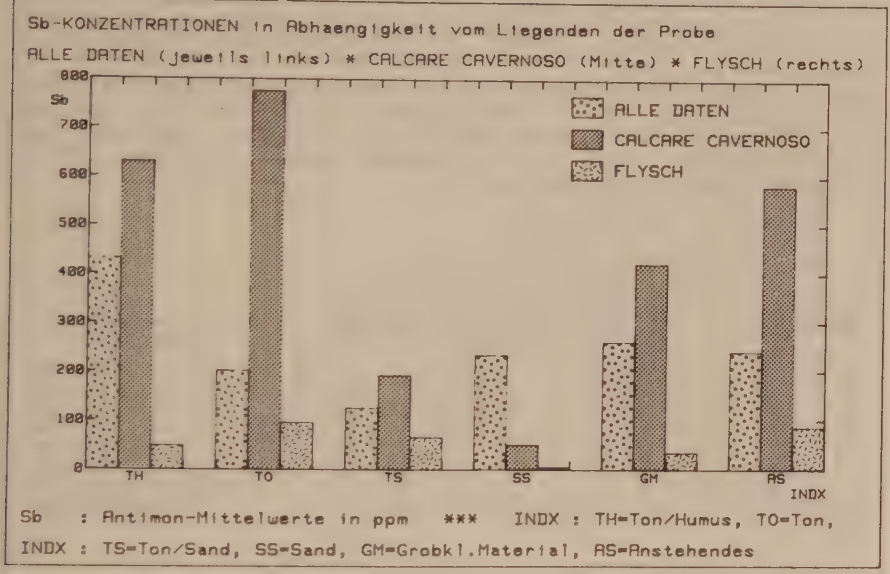


Abb.7.1: Spurenelementkonzentrationen in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit. Diese wurde während der Probennahme mit Hilfe der Geländevariablen FEUCHTigkeit grob klassifiziert. Dargestellt sind jeweils gemittelte Konzentrationswerte in ppm. Zu den zugehörigen Probenzahlen siehe Tabelle 7.11.
Sämtliche dargestellten Elemente zeigen bei der Auswertung des gesamten Datenmaterials und der Flysch-Böden mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit abnehmende Konzentrationen. Bei den Calcare Cavernoso-Böden dagegen wiederholt sich dieser Trend nur bei Y. Die übrigen Elemente zeigen keine (Zn, Rb, Sr, Sb, Pb) bzw. positive Korrelation (Zr) mit der Bodenfeuchtigkeit.



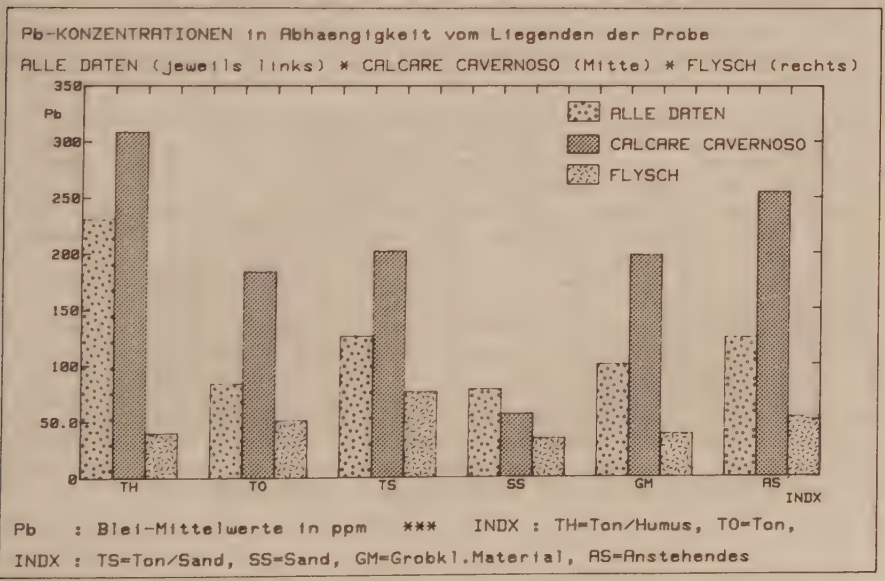


Abb.7.2: Gemittelte Sb- Und Pb-Konzentrationen (ppm) in Abhängigkeit von dem Material, das sich direkt im Liegenden der Bodenprobe befindet. Mit Hilfe der Geländevariablen LIEGENDes wurde dieses Material während der Probennahme klassifiziert. In den Dreiergruppen ist die Gesamtauswertung aller Daten je-

weils links dargestellt, Calcare Cavernoso-Böden in der Mitte, Flysch-Böden jeweils rechts. Zu den zugehörigen Probenzahlen siehe Tabelle 7.14.
Erhöhte Konzentrationswerte treten bei Calcare Cavernos-Böden und untergeordnet bei der Gesamtauswertung aller Daten und der Flysch-Böden in den Klassen Ton/Humus bzw. Ton und/oder bei grobklastischem Material bzw. Anstehendem auf. Minima werden in Sand-reichen Böden beobachtet.

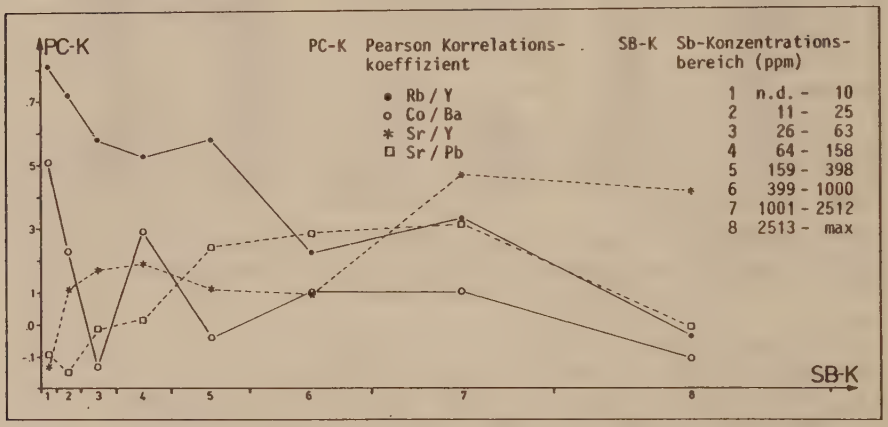
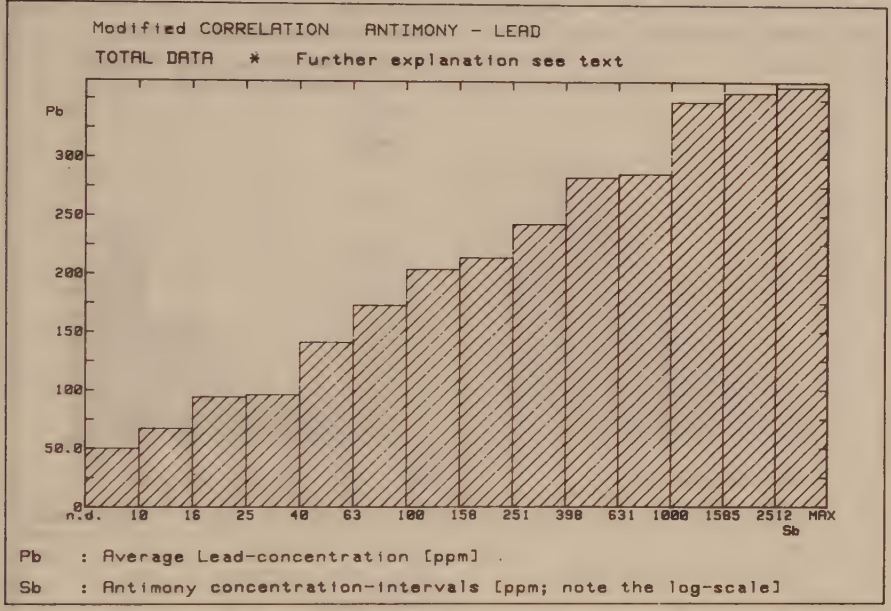
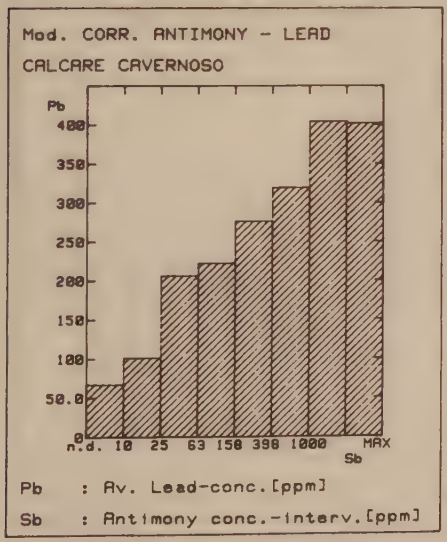


Abb.7.3: Veränderung von Pearson-Korrelationskoeffizienten in Calcare Cavernoso-Böden mit zunehmenden Sb-Gehalten. Die angegebenen Werte gelten jeweils für die Auswertung aller Proben aus dem jeweiligen Sb-Konzentrationsintervall (n.d. = not detected, max = Maximum). Probenzahlen in den 8 Intervallen von links nach rechts: 190, 53, 81, 124, 145, 135, 76, 65 Proben. Datentransformation durch einfache Logarithmierung.
Die vier exemplarische dargestellten Spurenelementpaarungen zeigen abnehmende (Rb/Y und Co/Ba) bzw. zunehmende (Sr/Y und Sr/Pb) Korrelationskoeffizienten bei steigenden Sb-Konzentrationen. Die Auswertung zeigt, daß mit zunehmenden Sb-Gehalten durch die hydrothermale Alteration auch die geochemischen Verknüpfungen der übrigen Spurenelemente drastisch beeinflußt werden. In den meisten Fällen zeigt sich diese bereits bei nur leicht erhöhten Sb-Konzentrationen (10 - 50 ppm) in sehr deutlicher Form; die kontinuierliche Abnahme der Rb/Y Korrelationskoeffizienten bildet eine seltene Ausnahme.





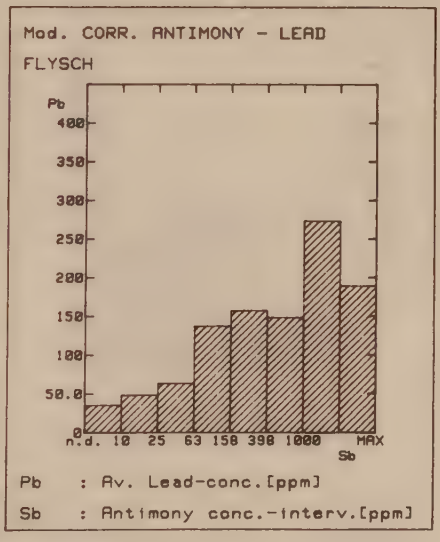
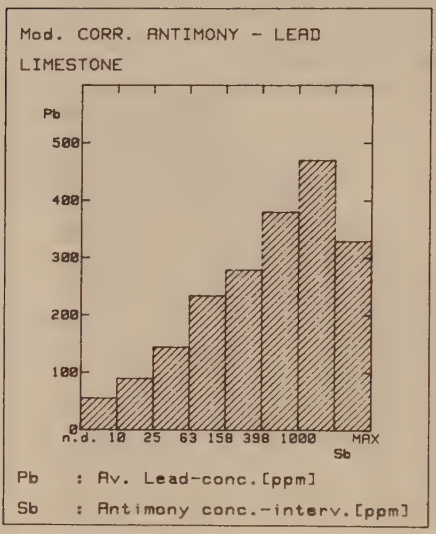
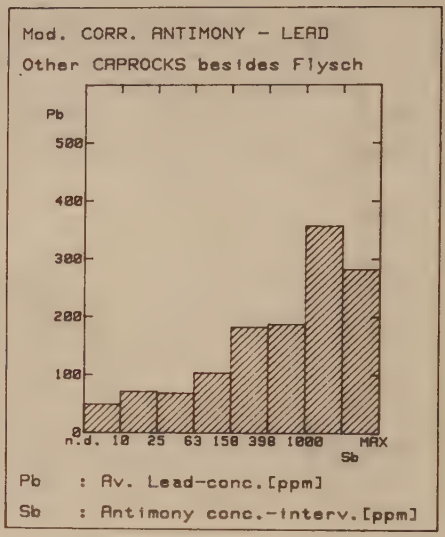
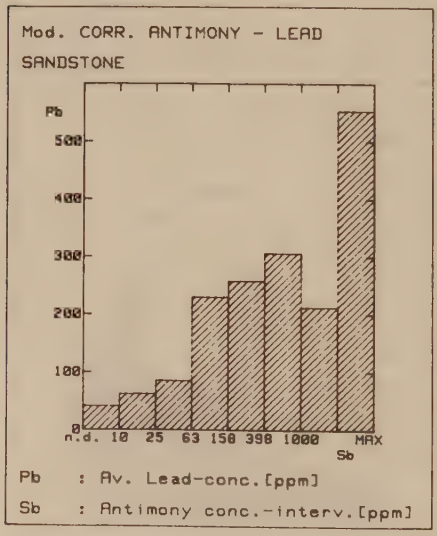


Abbildung 7.4.







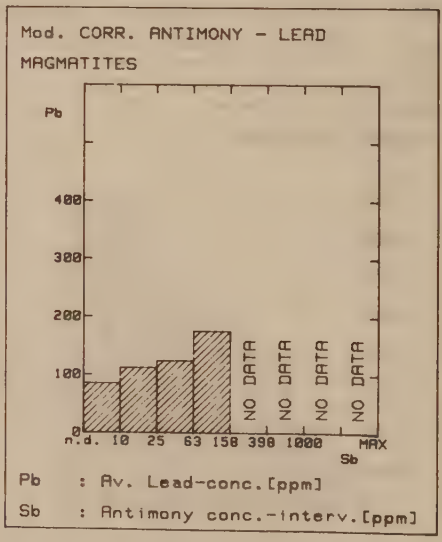


Abb.7.4: 'Modifizierte Korrelation' Pb - Sb. Gemittelte Pb-Gehalte (ppm) in annähernd logarithmisch unterteilten Sb-Konzentrationsintervallen (n.d. = not detected, MAX = Maximum). Histogramme für die Gesamtauswertung aller Daten, Calcare Cavernoso- und Flysch-Böden (vorhergehende Seite), Kalk-Böden, Böden über Deckschichten Allgemein, Sandstein-Böden und Böden von Magmatiten. Probenzahlen siehe Tabelle 7.19.
Deutlich positive Korrelation in allen Auswertungen.

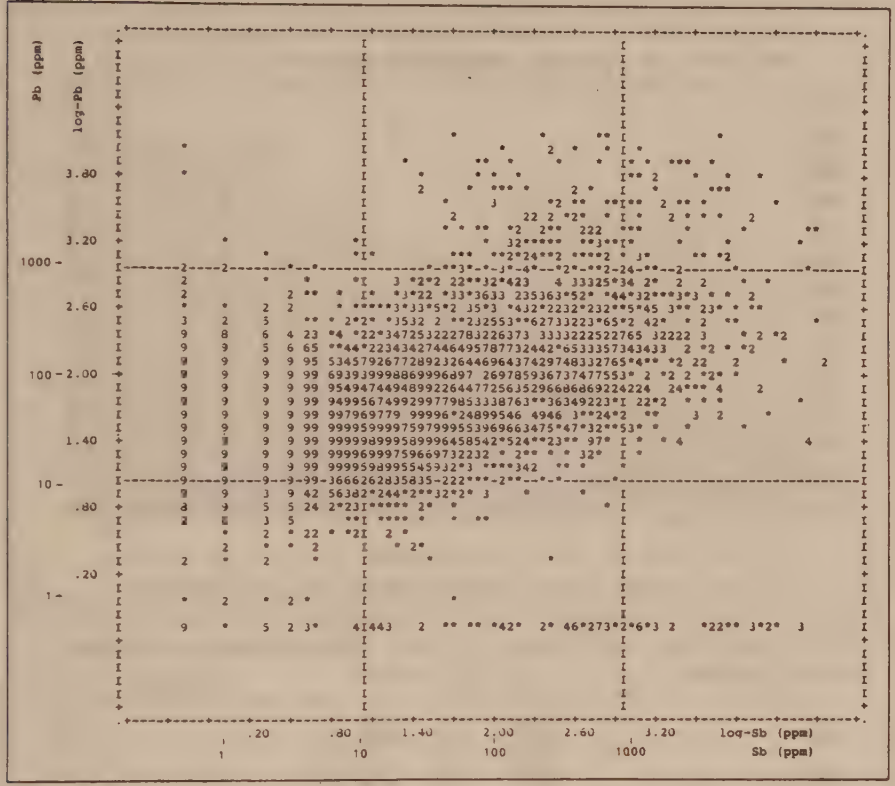
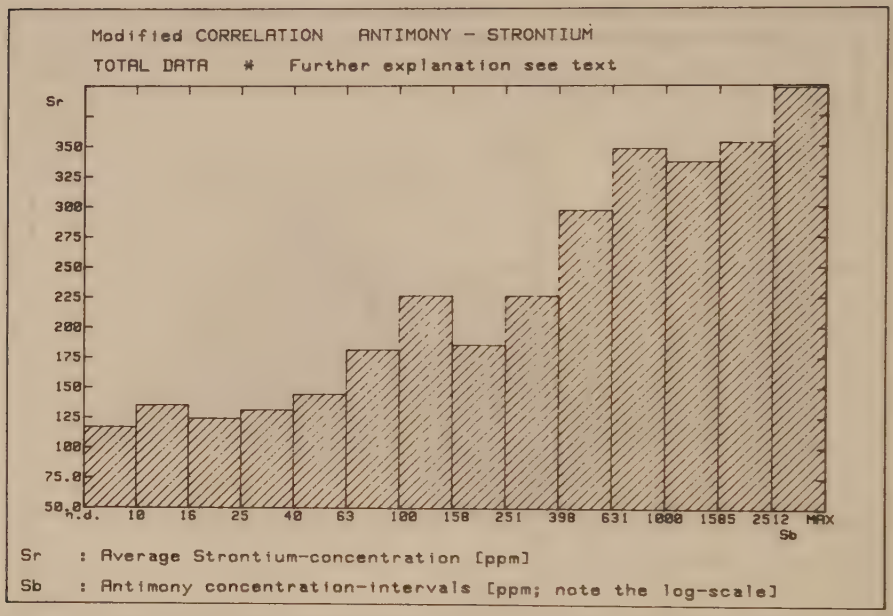
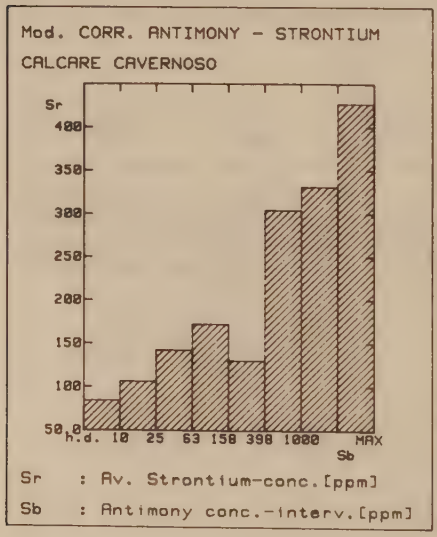


Abb.7.4.A: Korrelationsdiagramm Sb-Pb. Mehrfachbelegungen durch Zahlen veranschaulicht; 9 steht für 9 und mehr. Gesamte Probenzahl 5841. Durch logarithmische Skala deutliche Zerrung niedriger Konzentrationswerte. Der zugehörige Pearson-Korrelationskoeffizient beträgt 0,38.





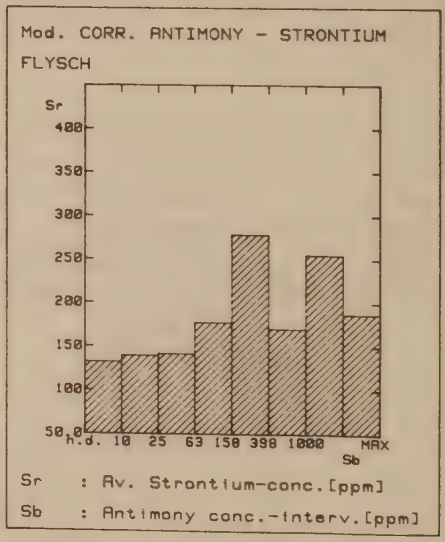
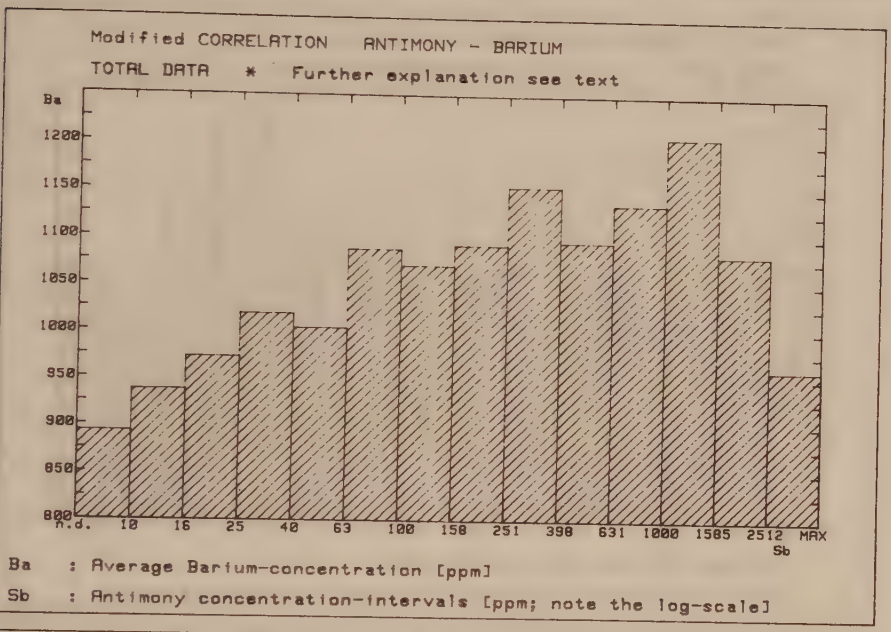
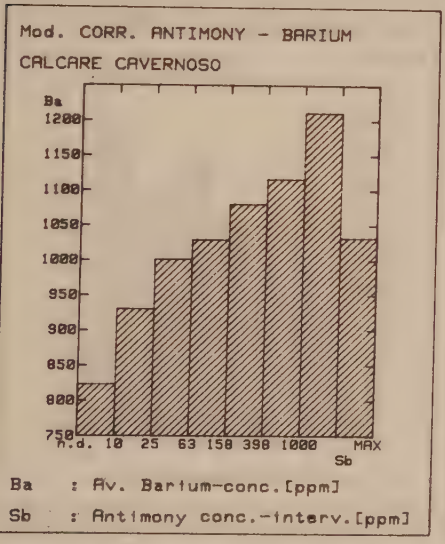


Abb.7.5: 'Modifizierte Korrelation' Sr - Sb. Gemittelte Sr-Gehalte (ppm) in annähernd logarithmisch unterteilten Sb-Konzentrationsintervallen (n.d. = not detected, MAX = Maximum). Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Deutlich positive Korrelation in allen Auswertungen.





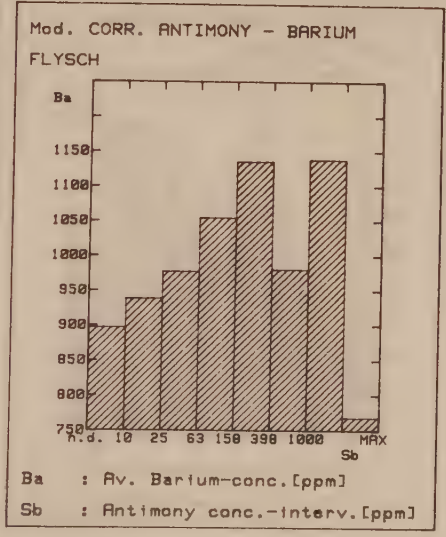
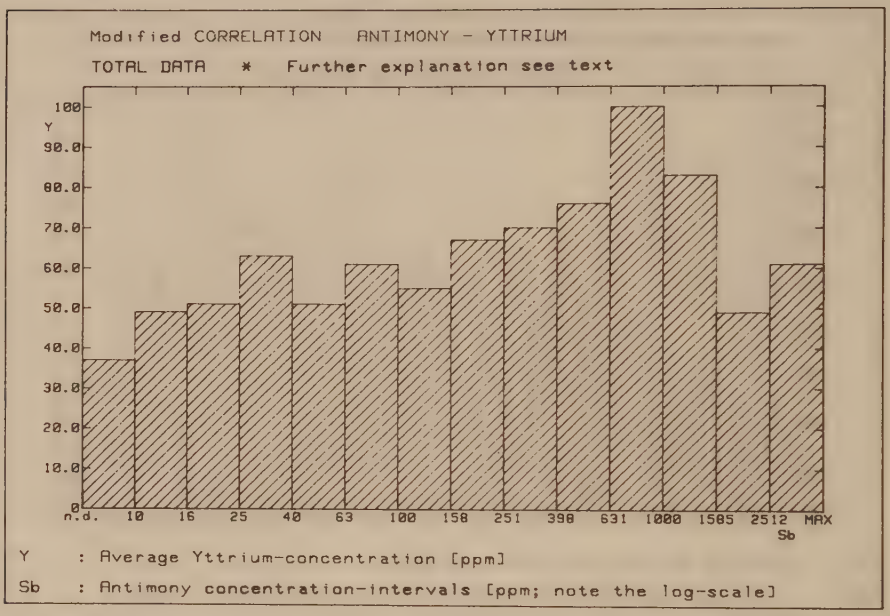
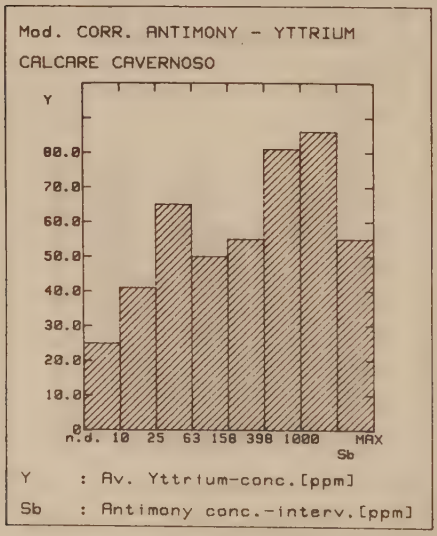


Abb.7.6: 'Modifizierte Korrelation' Ba - Sb.
Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Deutlich positive Korrelation bei niedrigen und mittleren Sb-Gehalten, negative Korrelation bei hohen Sb-Konzentrationen.





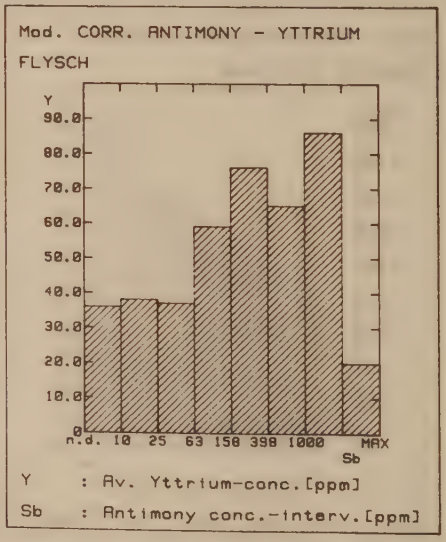
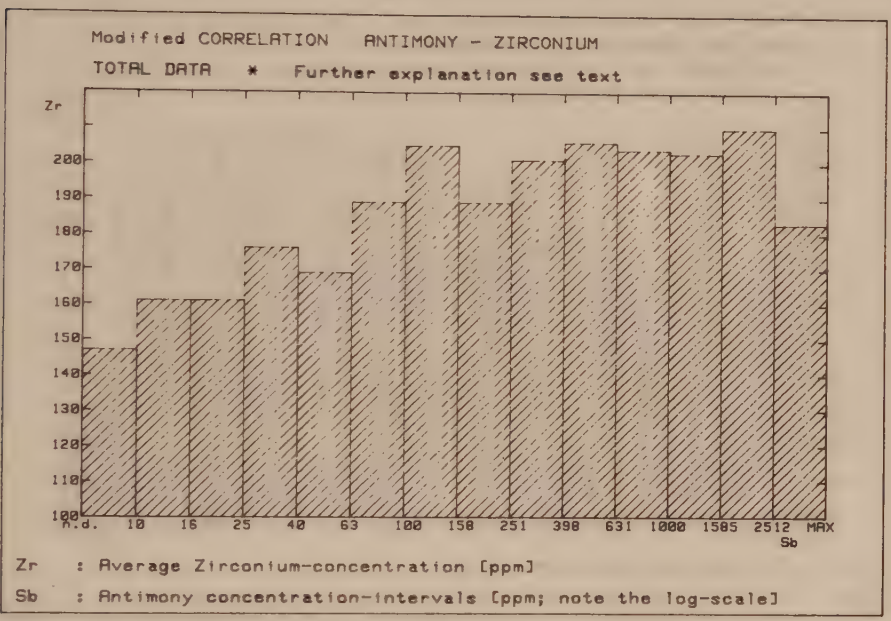
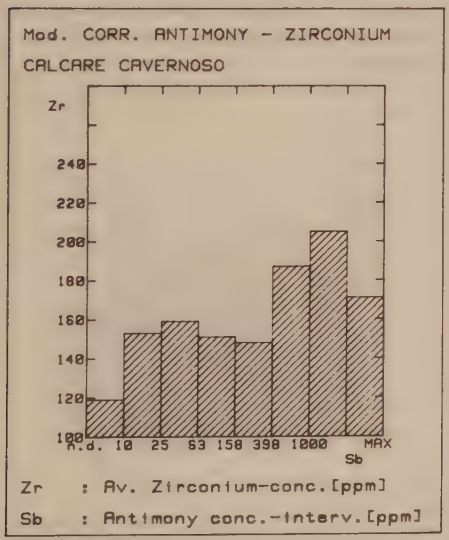


Abb.7.7: 'Modifizierte Korrelation' Y - Sb.
Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Positive Korrelation bei niedrigen und mittleren Sb-Gehalten (besonders bei Calcare Cavernoso-Böden), vermutlich negative Korrelation bei hohen Sb-Konzentrationen.





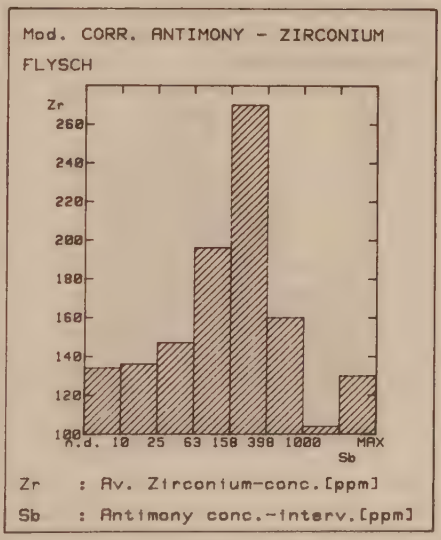
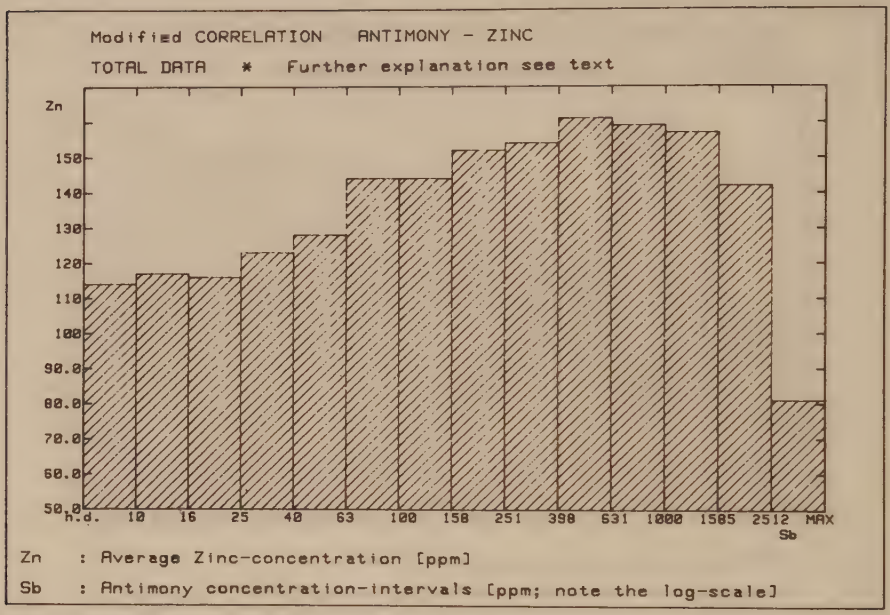
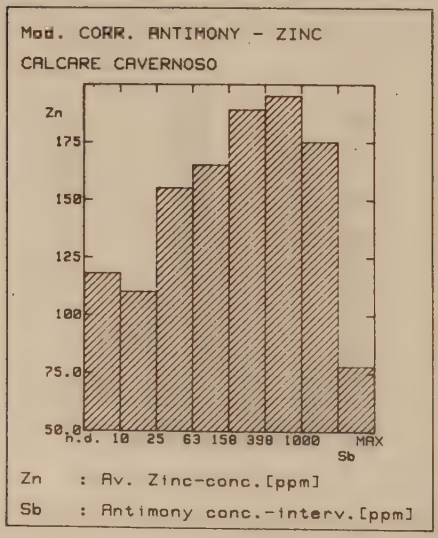


Abb.7.8: 'Modifizierte Korrelation' Zr - Sb.
Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Positive Korrelation bei niedrigen und mittleren Sb-Gehalten, vermutlich negative Korrelation bei hohen Sb-Gehalten (besonders bei Flysch-Böden).





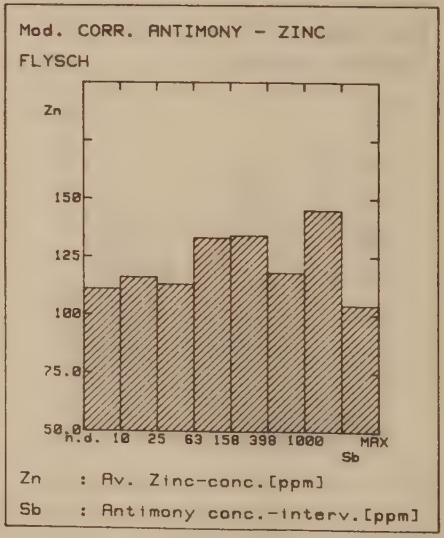
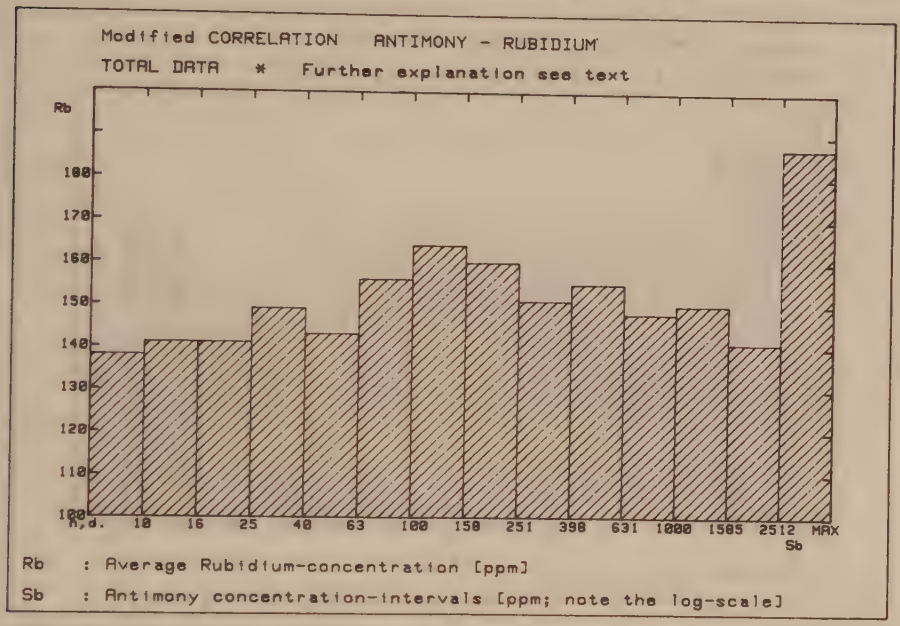
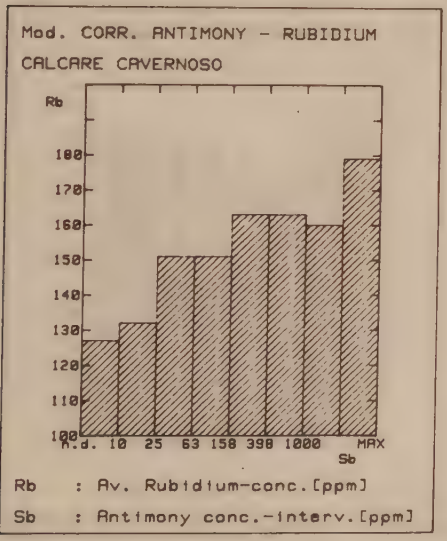


Abb.7.9: 'Modifizierte Korrelation' Zn - Sb.
Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Positive Korrelation (schlecht ausgeprägt bei Flysch-Böden). Bei hohen Sb-Gehalten wieder abnehmende Zn-Konzentrationen.





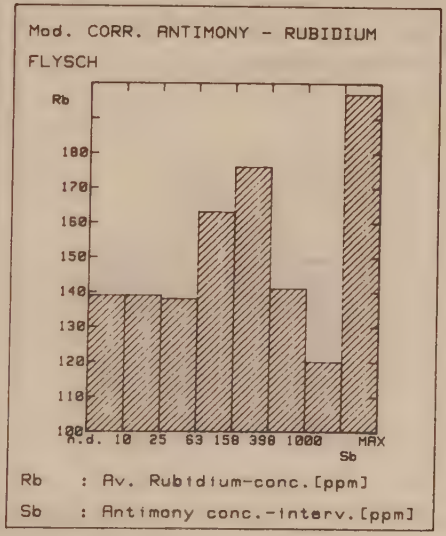
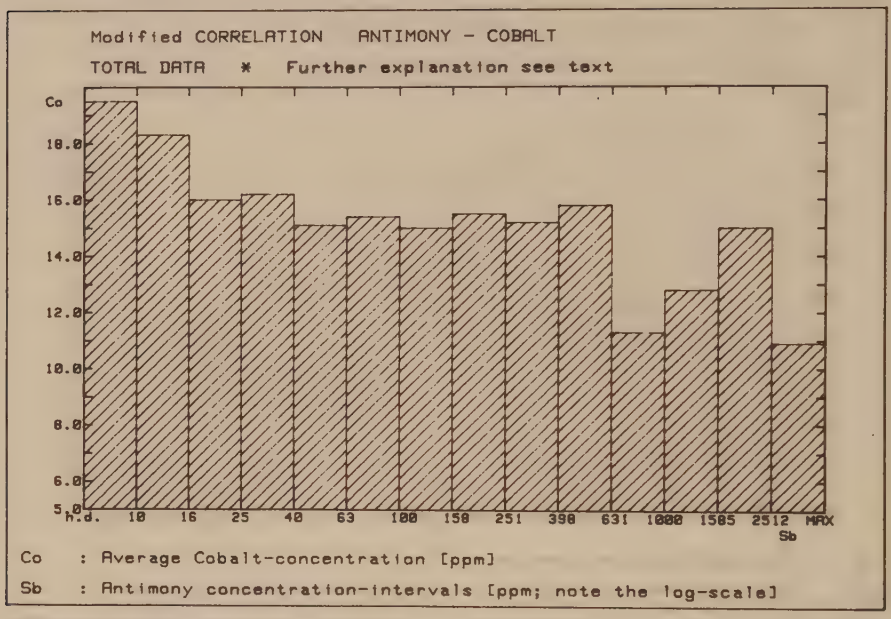
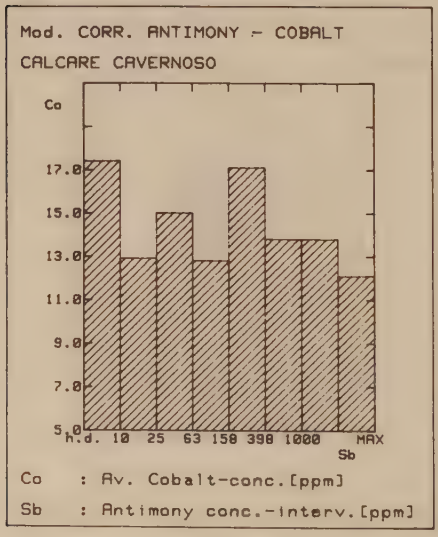


Abb.7.10: 'Modifizierte Korrelation' Rb - Sb.
Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Deutlich positive Korrelation bei Calcare Cavernoso-Böden. Bei der Gesamtauswertung aller Daten und der Flysch-Böden keine eindeutigen Trends.





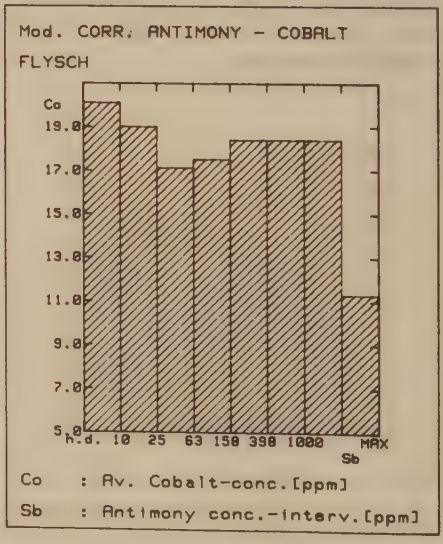
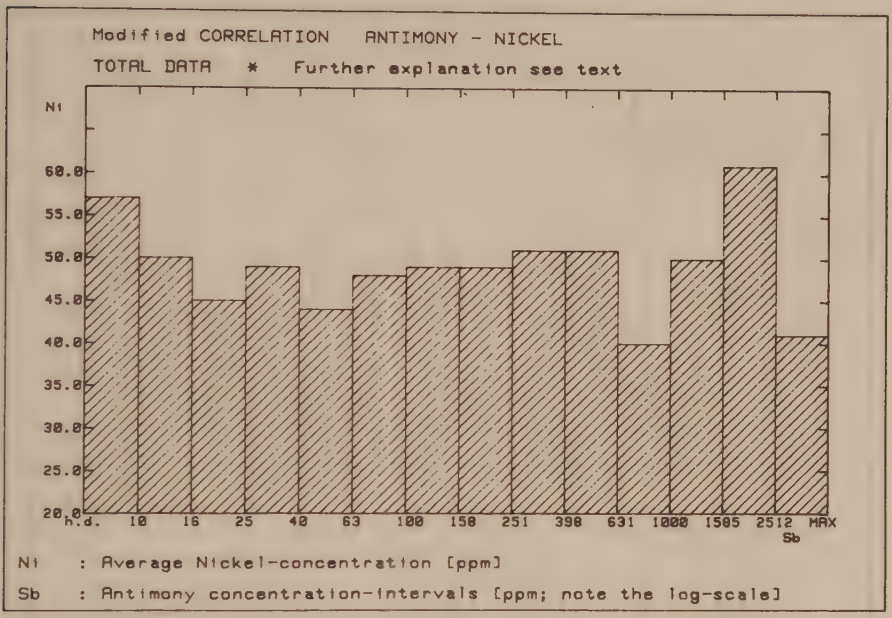
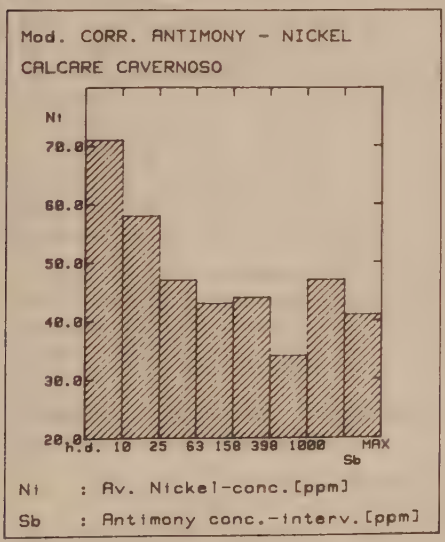


Abb.7.11: 'Modifizierte Korrelation' Co - Sb.
Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Negative, schlecht ausgebildete Korrelation in allen Auswertungen.





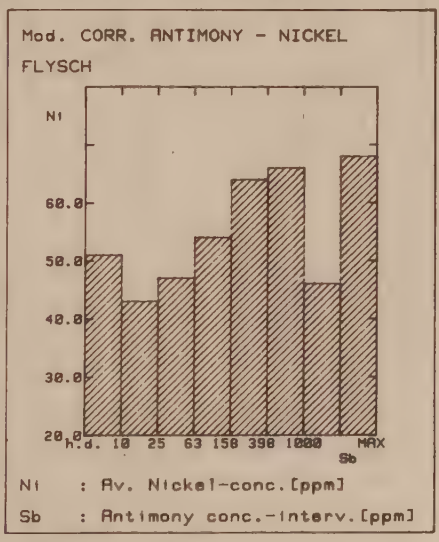


Abb.7.12: 'Modifizierte Korrelation' Ni - Sb.
Histogramme zur Gesamtauswertung sämtlicher Analysen und für Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Probenzahlen in Tabelle 7.19.
Negative Korrelation bei Calcare Cavernoso-Böden, positive (?) Verknüpfung bei Flyschböden, keine Trends bei der Gesamtauswertung aller Daten.

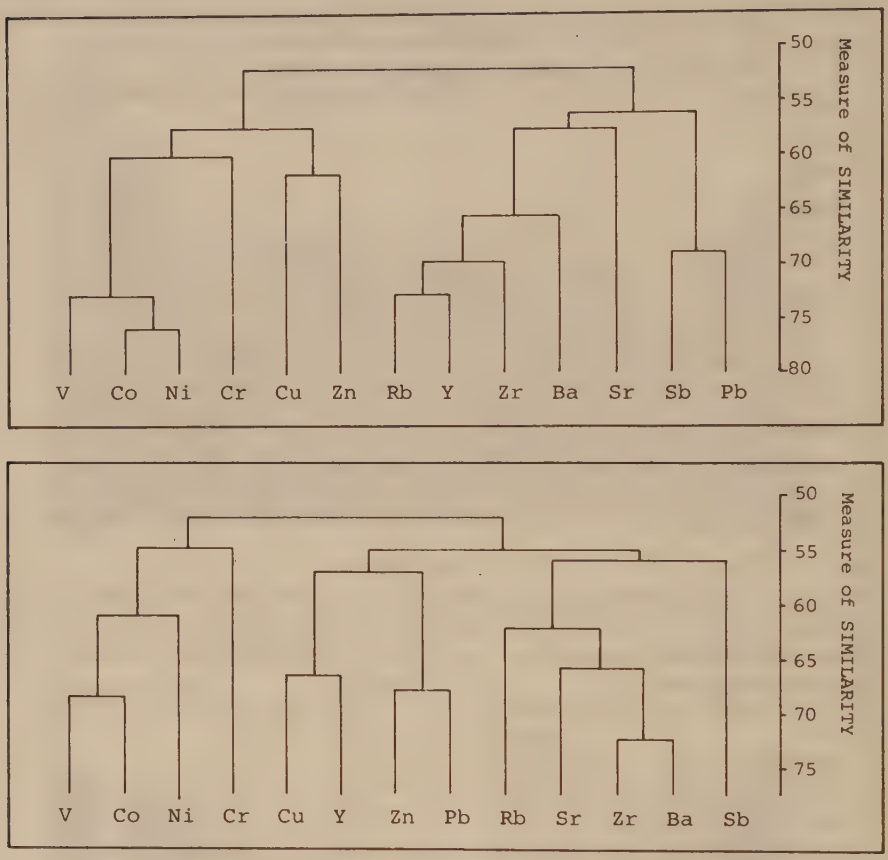


Abb.7.13: Clusteranalyse für Variable = untersuchte Spurenelemente. Als Ähnlichkeitsmaß wurde der Pearson-Korrelationskoeffizient verwendet (Ordinate: Vergleichsweise große Zahlen bedeuten vergleichsweise große Ähnlichkeit und umgekehrt). Kriterium zur Clusterbildung ist die durchschnittliche Ähnlichkeit.
Am Ausgangspunkt der Clusteranalyse bildet jedes Spurenelement ein Einzelcluster, Endpunkt ist die Zusammenfassung aller Variablen in ein gemeinsames Cluster.
Oben: Datentransformation durch einfache Logarithmierung.
Unten: Datentransformation durch geteilte Funktionen.
Die Ergebnisse zeigen wechselnde Ähnlichkeitsbeziehungen bei Cu, Zn, Y, Sb, Ba. Eine Trennung der Spurenelemente in zwei Großgruppen wird deutlich: V, Co, Ni, Cr und Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb. Die Elemente Cu, Zn nehmen eine mittlere, keiner der beiden Gruppen eindeutig zuordenbare Position ein.

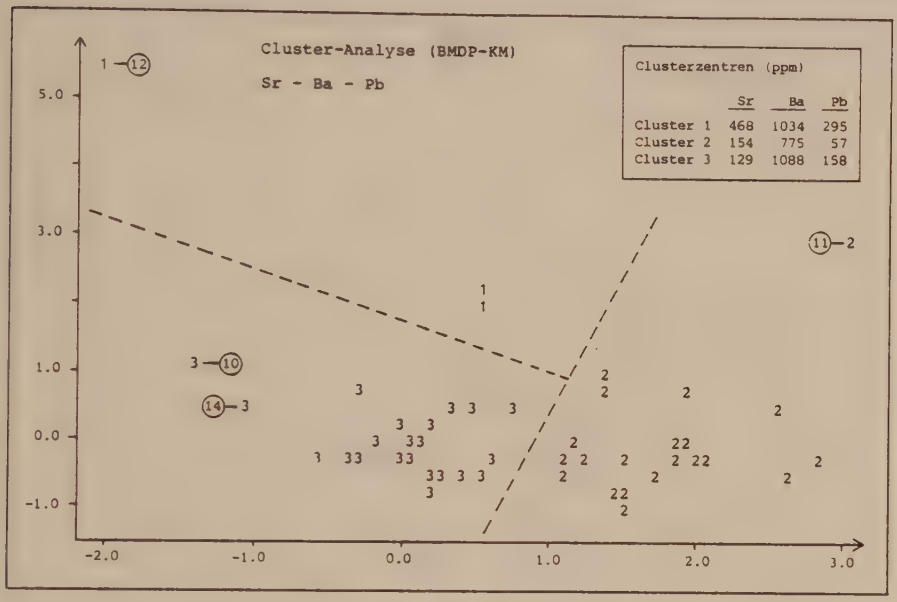


Abb.7.14: Clusteranalyse (BMDP-KM) der Berprobungsgebiete mit dem Ziel regionaler Differenzierung. Verwendet wurden die gemittelten Konzentrationen der Spurenelemente Sr, Ba und Pb (Tabelle 8.1.), den am besten mit Sb korrelierten Elementen. Dargestellt ist die Projektion auf die Schnittfläche der drei Clusterzentren. Oben rechts sind die gemittelten Konzentrationswerte (ppm) der drei Cluster angegeben. Auf Ordinate und Abszisse ist die Entfernung vom gemeinsamen Mittelpunkt angegeben.
Cluster 1 enthält die Gebiete Nr. 9, 12, 34, Cluster 2 Nr. 1, 2, 3, 4, 11, 15, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 37, 38, 41, 42, 43, 44, 45, Cluster 3 Nr. 5, 6, 7, 8, 10, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 31, 35, 36, 39, 40. Vom Zentrum weit entfernt liegende Gebiete sind mit ihrer Gebietsnummer gekennzeichnet.
Die regionale Verteilung der Cluster ist in Abbildung 8.7. gezeigt. Man vergleiche die Ergebnisse mit den Auswertungen anderer Verfahren und Variablen (Abbildung 7.15., 7.16, 8.9.).

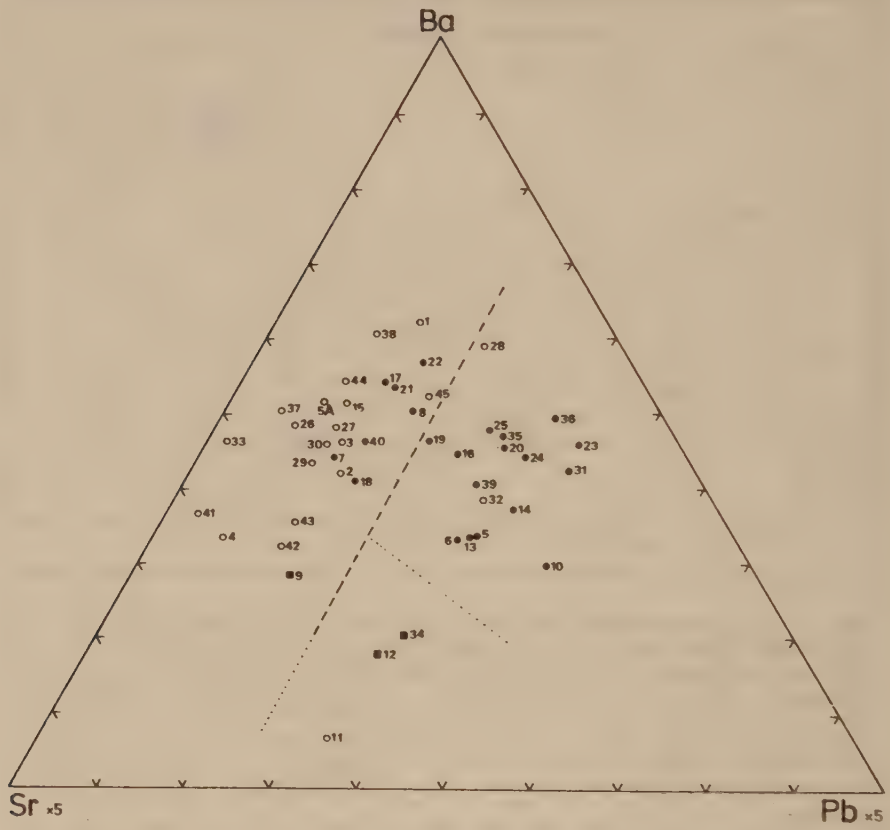


Abb.7.14.A: Dreiecksdiagramm Sr-Ba-Pb: Die Abbildung läßt eine Zweigliederung erkennen. Die Gruppenzuordnung der Clusteranalyse (BMDP-KM) der Elemente Sr, Ba, Pb (Abbildung 7.14.) ist durch verschiedene Symbole veranschaulicht: ■ = Cluster 1, O = Cluster 2, ● = Cluster 3. Gebietsnummern sind angegeben.

Die Abbildung zeigt die generell ähnliche Gruppierung der Clusteranalyse. Unterschiede sind auf das unterschiedliche Verfahren der Clusteranalyse und die Standardisierung der Eingabedaten zurückzuführen.

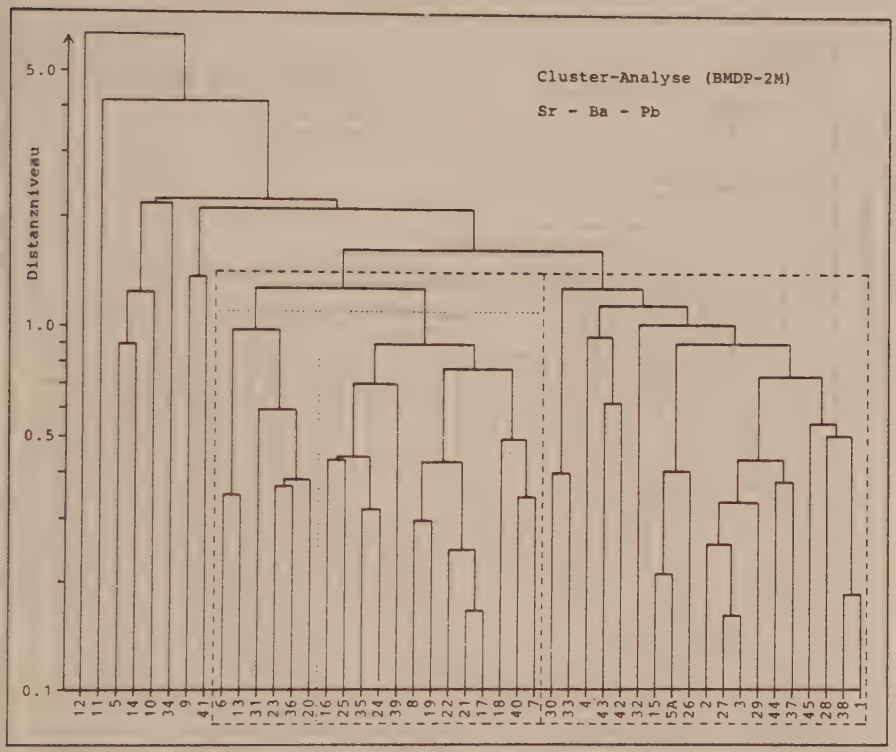


Abb.7.15: Clusteranalyse (BMDP-2M) der Berprobungsgebiete mit dem Ziel regionaler Differenzierung. Verwendet wurden die gemittelten Konzentrationen der Spurenelemente Sr, Ba und Pb (Tabelle 8.1.). Auf der Abszisse sind die Gebietsnummern aufgetragen.
In der Interpretation werden zwei Cluster (gestrichelte Linien) und eine Reihe von 'Ausreißern' unterschieden. Bis auf wenige Ausnahmen korrelieren die Ergebnisse gut mit denen anderer Clusterverfahren (Abbildung 7.14.).

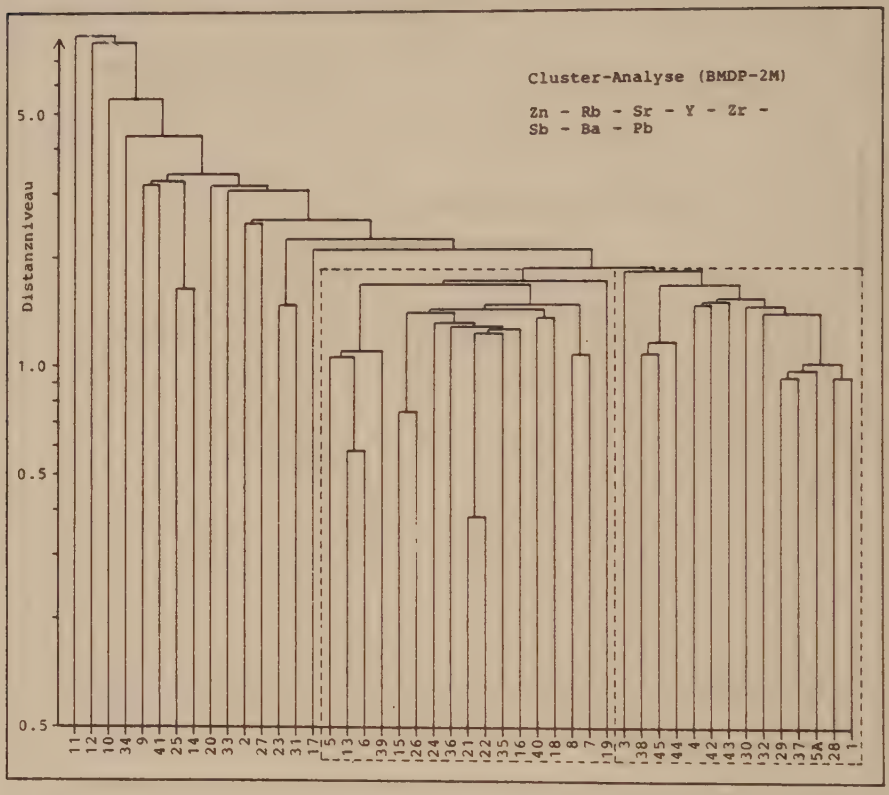


Abb.7.16: Clusteranalyse (BMDP-2M) der Beprobungsgebiete mit dem Ziel wirtschaftlicher Differenzierung. Verwendet wurden die gemittelten Konzentrationen der Spurenelemente Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba und Pb (Tabelle 8.1.), also aller Spurenelemente die zumindest geringe positive Verknüpfungen mit Sb zeigen und Sb selbst. Auf der Abszisse sind die Gebietsnummern aufgetragen.
In der Interpretation werden zwei Cluster (gestrichelte Linien) und eine Anzahl von Ausreißern unterschieden. Zur regionalen Anordnung der Cluster siehe Abbildung 8.9.
Vergleicht man die Ergebnisse mit der Clusteranalyse von nur Sr, Ba und Pb (gleiches Verfahren, Abbildung 7.15.), also den am besten mit Sb korrelierten Spurenelementen, so zeigt sich die schlechtere Qualität der Clusteranalyse, d.h. also die vom Clusterverfahren nicht auswertbare Heterogenität der Eingabedaten. Trotz schlechterer Qualität und größerer Zahl von Ausreißern liefert die Clusteranalyse der Elemente Zn bis Pb dennoch gut vergleichbare Ergebnisse.

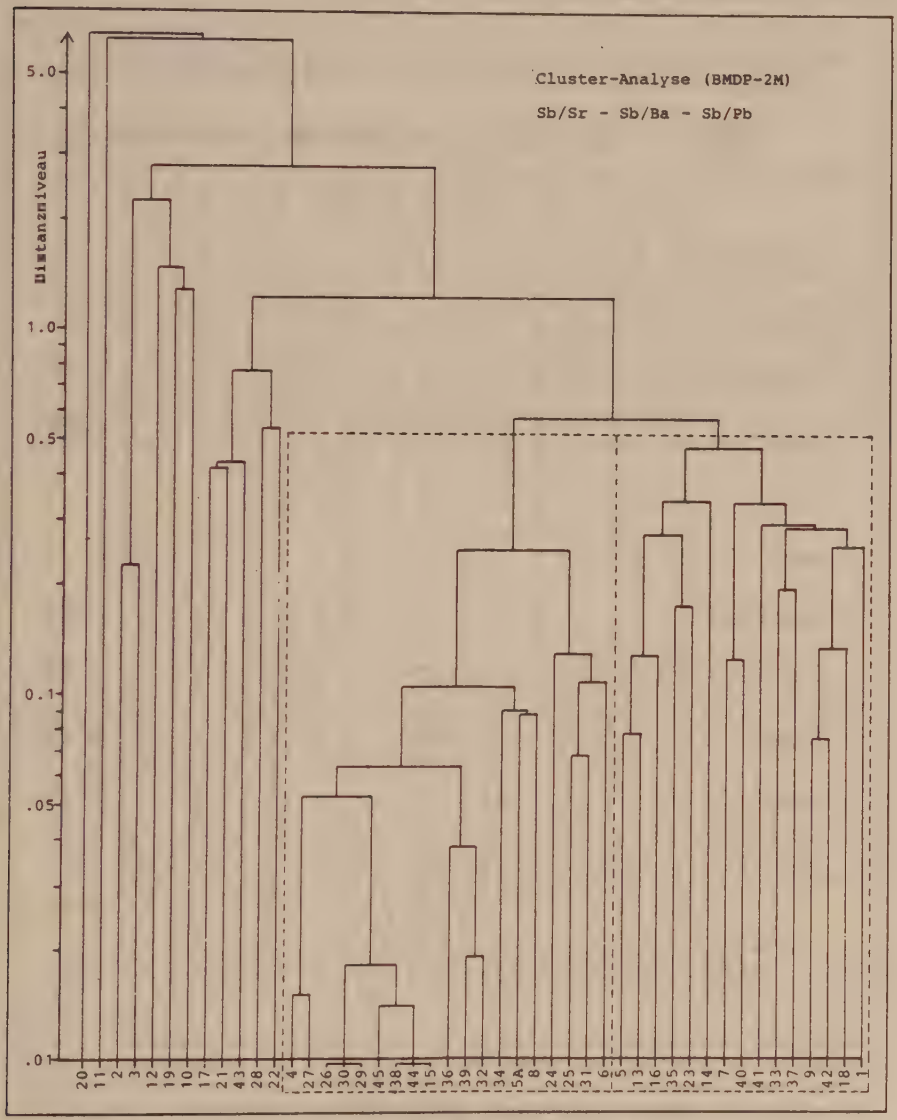


Abb.7.17: Clusteranalyse (BMDP-2M) der Beprobungsgebiete mit dem Ziel wirtschaftlicher Differenzierung. Verwendet wurden die Verhältniszahlen Sb/Sr, Sb/Ba und Sb/Pb der gemittelten Konzentrationen (Tabelle 8.1.). Auf der Abszisse sind die Gebietsnummern aufgetragen.
In der Interpretation werden zwei Cluster (gestrichelte Linien) und eine Anzahl von 'Ausreißern' unterschieden. Die mittlere Gruppe repräsentiert wirtschaftliche unbedeutende Gebiete, die Ausreißer (links) vorwiegend Gebiete erster Priorität. Zur regionalen Verteilung siehe Abbildung 8.10.

* C R O S S T A B U L A T I O N O F * * * * * * * * * * * * *
GESTEIN GESTEINSEINHEIT IM LIEGENDEN BY TOPO TOPOGRAPHIE
* *

GESTEIN	COUNT / ROW PCT / COL PCT / TOT PCT	TOPO 0. HOEHE PPE	1. KU STEILER HANG	2. FLACHER HANG	3. TALBODEN	4. EBENE	5. SEEPEAGE	6. FLUSSAUE	7.	ROW TOTAL
0		0	0	0	1	0	0	0	0	1
		0	0	0	100.0	0	0	0	0	.0
		0	0	0	.0	0	0	0	0	
		0	0	0	.0	0	0	0	0	
1. PRAEVERRUCANO		0	7	7	51	1	0	0	0	66
		0	10.6	10.6	77.3	1.5	0	0	0	1.2
		0	2.3	1.5	1.3	.2	0	0	0	
		0	.1	.1	.9	.0	0	0	0	
2. VERRUCANO		0	23	23	253	10	21	0	1	331
		0	6.9	6.9	76.4	3.0	6.3	0	.3	6.0
		0	7.6	4.9	6.6	2.2	4.7	0	1.9	
		0	.4	.4	4.6	.2	.4	0	.0	
3. CALCARE CAVERNOS		0	43	63	676	30	56	0	1	869
		0	4.9	7.2	77.8	3.5	6.4	0	.1	15.6
		0	14.3	13.3	17.7	6.7	12.5	0	1.9	
		0	.8	1.1	12.2	.5	1.0	0	.0	
4. FLYSCH		0	134	181	1417	73	93	2	25	1925
		0	7.0	9.4	73.6	3.8	4.8	.1	1.3	34.7
		0	44.5	38.3	37.0	16.3	20.8	40.0	47.2	
		0	2.4	3.3	25.5	1.3	1.7	.0	.5	
5. TON		0	1	5	32	3	9	0	1	51
		0	2.0	9.8	62.7	5.9	17.6	0	2.0	.9
		0	.3	1.1	.8	.7	2.0	0	1.9	
		0	.0	.1	.6	.1	.2	0	.0	
6. MERGEL		0	1	0	14	1	0	0	1	17
		0	5.9	0	82.4	5.9	0	0	5.9	.3
		0	.3	0	.4	.2	0	0	1.9	
		0	.0	0	.3	.0	0	0	.0	
7. DECKSCHICHTEN AL		0	10	44	318	68	122	1	10	573
		0	1.7	7.7	55.5	11.9	21.3	.2	1.7	10.3
		0	3.3	9.3	8.3	15.2	27.3	20.0	18.9	
		0	.2	.8	5.7	1.2	2.2	.0	.2	
8. KALK		1	19	68	304	18	33	0	1	444
		.2	4.3	15.3	68.5	4.1	7.4	0	.2	8.0
		100.0	6.3	14.4	7.9	4.0	7.4	0	1.9	
		.0	.3	1.2	5.5	.3	.6	0	.0	
9. SANDSTEIN		0	12	30	200	22	20	0	1	285
		0	4.2	10.5	70.2	7.7	7.0	0	.4	5.1
		0	4.0	6.4	5.2	4.9	4.5	0	1.9	
		0	.2	.5	3.6	.4	.4	0	.0	
10. MAGMATITE		0	16	3	86	24	14	0	2	145
		0	11.0	2.1	59.3	16.6	9.7	0	1.4	2.6
		0	5.3	.6	2.2	5.4	3.1	0	3.8	
		0	.3	.1	1.5	.4	.3	0	.0	
11. VERSCHIEDENE		0	29	34	286	166	44	2	10	571
		0	5.1	6.0	50.1	29.1	7.7	.4	1.8	10.3
		0	9.6	7.2	7.5	37.1	9.8	40.0	18.9	
		0	.5	.6	5.2	3.0	.8	.0	.2	
12.		0	6	14	188	12	35	0	0	275
		0	2.2	5.1	68.4	11.6	12.7	0	0	5.0
		0	2.0	3.0	4.9	7.1	7.8	0	0	
		0	.1	.3	3.4	.6	.6	0	0	
COLUMN TOTAL		1 .0	301 5.4	472 8.5	3826 68.9	448 8.1	447 8.0	5 .1	53 1.0	5553 100.0

Tab.7.1: Kontingenztafel der Geländevariablen GESTEIN / TOPO. An einem einfachen Beispiel sollen kurz die Auswertungsgrundlagen dargestellt werden. Die Tabelle zeigt die Kontingenztafel GESTEIN (Ordinate) gegen TOPOGRAPHIE (Abszisse). Pro Kästchen werden jeweils von oben nach unten angegeben:

a) absolute Häufigkeit
b) relative Häufigkeit pro Zeile in Prozent
c) relative Häufigkeit pro Spalte in Prozent
d) absolute Häufigkeit bezogen auf die gesamte Tabelle in Prozent

Da die Besetzung der jeweiligen Variablenwerte nicht gleichmäßig ist (siehe Häufigkeitsanalyse Geländedaten), sind die Angaben über absolute Häufigkeit (a) und relative Häufigkeit bezogen auf die gesamte Tabelle (d) nur von sekundärem Inter-

esse. Sie spiegeln in den meisten Fällen nur die ungleichen Wertebesetzungen wieder. Von primärem Interesse sind

- der Vergleich der relativen Zeilenhäufigkeiten (b) mit der gesamten Spaltenhäufigkeit (Column Total in %) und

- der Vergleich der relativen Spaltenhäufigkeiten (c) mit der gesamten Zeilenhäufigkeit (Row Total in %).

Die Kontingenztafel zeigt beispielsweise, daß Präverruvano (Zeile 1) besonders häufig an hohen Kuppen (10,9% relative Zeilenhäufigkeit) auftritt. Zum Vergleich, die gesamte Häufigkeit der Spalte 1 beträgt nur 5,2%. Umgekehrt wurden Allgemeine Deckschichten (Zeile 7) naturgemäß vermehrt in Talböden (16,1%) und Ebenen (30,5%) im Vergleich mit nur 10,3% gesamter Zeilenhäufigkeit beobachtet. Zusätzlich ist natürlich auf eine genügend große Anzahl von Beobachtungen zu achten. So sind zum Beispiel Spalte 6 und Zeile 6 nicht sinnvoll auswertbar.

Tab.7.2: Kontingenztafel GESTEIN/LIEGENDES. Die 'Korrelation' der Variablen GESTEIN und LIEGENDES, die beide den geologischen Untergrund beschreiben, zeigt die Art der Verwitterung und Bodenbildung über den unterschiedenen lithologischen Einheiten (Tabelle auf der folgenden Seite):

- Präverrucano und Verrucano zeichnen sich durch besondere Verwitterungsresistenz aus. Der Anteil an 'Anstehend' bei der Variablen LIEGEND ist überdurchschnittlich hoch. Bei Verrucanoböden ist zudem ein hoher Anteil an klastischen Komponenten (Sand, Ton/Sand) zu beobachten.

- Calcare Cavernoso zeichnet sich ebenfalls durch erhöhte Verwitterungsresistenz aus. Neben dem hohen Anteil an 'Anstehend' ist allerdings auch die Ton/Humus-Komponente deutlich erhöht.

- Jurassische Kalke sind im Gegensatz zu Calcare Cavernoso eher durch unterdurchschnittliche Verwitterungsresistenz und durchschnittliche Bodenbildung gekennzeichnet.

- Flysch-Böden werden durch besonders hohe Ton-Anteile, Böden über Sandsteinen verständlicherweise durch überdurchschnittliche Anteile an fein- bis mittelklastischen Komponenten charakterisiert.

CROSSTABULATION OF GESTEIN GESTEINSEINHEIT IM LIEGENDEN BY LIEGEND DIREKT LIEGENDES

GESTEIN	LIEGEND	1.1 ORGANISCHES MATE	2.1 HUMUS	3.1 TON HUMUS TON S	4.1 TON	5.1 SAND SAND	6.1 GROBKL. MATERIAL	7.1 ANSTEHEN DES	8.1	ROW TOTAL
0	COUNT	0	0	1	0	0	0	0	0	1
	ROW PCT	0	0	100.0	0	0	0	0	0	.0
	COL PCT	0	0	1.0	0	0	0	0	0	
	TOT PCT	0	0	.0	0	0	0	0	0	
1. PRAEVERRUCANO	COUNT	0	0	1	5	13	0	2	45	66
	ROW PCT	0	0	1.5	7.6	19.7	0	3.0	68.2	1.2
	COL PCT	0	0	1.0	.4	.9	0	.6	2.1	
	TOT PCT	0	0	.0	.1	.2	0	.0	.8	
2. VERRUCANO	COUNT	1	0	5	38	100	4	16	166	330
	ROW PCT	.3	0	1.5	11.5	30.3	1.2	4.8	50.3	6.0
	COL PCT	50.0	0	5.0	2.9	6.8	4.7	4.5	7.6	
	TOT PCT	.0	0	.1	.7	1.8	.1	.3	3.0	
3. CALCARE CAVERNOS	COUNT	0	0	23	137	150	7	36	515	868
	ROW PCT	0	0	2.6	15.8	17.3	.8	4.1	59.3	15.7
	COL PCT	0	0	22.8	10.4	10.2	8.2	10.2	23.6	
	TOT PCT	0	0	.4	2.5	2.7	.1	.7	9.3	
4. FLYSCH	COUNT	1	1	5	657	375	6	132	745	1922
	ROW PCT	.1	.1	.3	34.2	19.5	.3	6.9	38.8	34.8
	COL PCT	50.0	9.1	5.0	49.8	25.5	7.1	37.5	34.2	
	TOT PCT	.0	.0	.1	11.9	6.8	.1	2.4	13.5	
5. TON	COUNT	0	0	3	34	10	0	0	4	51
	ROW PCT	0	0	5.9	66.7	19.6	0	0	7.8	.9
	COL PCT	0	0	3.0	2.6	.7	0	0	.2	
	TOT PCT	0	0	.1	.6	.2	0	0	.1	
6. MERGEL	COUNT	0	2	0	8	2	1	0	4	17
	ROW PCT	0	11.8	0	47.1	11.8	5.9	0	23.5	.3
	COL PCT	0	18.2	0	.6	.1	1.2	0	.2	
	TOT PCT	0	.0	0	.1	.0	.0	0	.1	
7. DECKSCHICHTEN AL	COUNT	0	0	3	156	204	19	86	102	570
	ROW PCT	0	0	.5	27.4	35.8	3.3	15.1	17.9	10.3
	COL PCT	0	0	3.0	11.8	13.9	22.4	24.4	4.7	
	TOT PCT	0	0	.1	2.8	3.7	.3	1.6	1.8	
8. KALK	COUNT	0	2	9	88	143	5	36	159	441
	ROW PCT	0	.2	2.0	20.0	32.4	1.1	8.2	36.1	8.0
	COL PCT	0	9.1	8.9	6.7	9.7	5.9	10.2	7.3	
	TOT PCT	0	.0	.2	1.6	2.6	.1	.7	2.9	
9. SANDSTEIN	COUNT	0	0	1	26	152	18	8	79	284
	ROW PCT	0	0	.4	9.2	53.5	6.3	2.8	27.8	5.1
	COL PCT	0	0	1.0	2.0	10.3	21.2	2.3	3.6	
	TOT PCT	0	0	.0	.5	2.8	.3	.1	1.4	
10. MAGMATITE	COUNT	0	2	7	15	67	4	0	50	145
	ROW PCT	0	1.4	4.8	10.3	46.2	2.8	0	34.5	2.6
	COL PCT	0	18.2	6.9	1.1	4.6	4.7	0	2.3	
	TOT PCT	0	.0	.1	.3	1.2	.1	0	.9	
11. VERSCHIEDENE	COUNT	0	4	17	70	163	9	23	282	568
	ROW PCT	0	.7	3.0	12.3	28.7	1.6	4.0	49.6	10.3
	COL PCT	0	36.4	16.8	5.3	11.1	10.6	6.5	12.9	
	TOT PCT	0	.1	.3	1.3	3.0	.2	.4	5.1	
12.	COUNT	0	1	26	86	92	12	13	30	260
	ROW PCT	0	.4	10.0	33.1	35.4	4.6	5.0	11.5	4.7
	COL PCT	0	9.1	25.7	6.5	6.3	14.1	3.7	1.4	
	TOT PCT	0	.0	.5	1.6	1.7	.2	.2	.5	
COLUMN TOTAL		2 .0	11 .2	101 1.8	1320 23.9	1471 26.6	85 1.5	352 6.4	2181 39.5	5523 100.0

Tabelle 7.2.

CROSSTABULATION OF GESTEIN GESTEINSEINHEIT IM LIEGENDEN BY FARBE BODENFARBE

GESTEIN	COUNT / ROW PCT / COL PCT / TOT PCT	FARBE 1.SCHWARZ	2.SCHWARZBRAUN	3.BRAUN	4.GRAU	5.ROTBRAUN	6.ROT	7.GELB	8.OCKER	ROW TOTAL
0		0	0	0	0	1	0	0	0	1
		0	0	0	0	100.0	0	0	0	.0
		0	0	0	0	.1	0	0	0	
		0	0	0	0	.0	0	0	0	
1. PRAEVERRUCANO		0	0	34	6	18	2	4	2	66
		0	0	51.5	9.1	27.3	3.0	6.1	3.0	1.2
		0	0	1.1	1.3	2.1	4.4	4.7	.3	
		0	0	.6	.1	.3	.0	.1	.0	
2. VERRUCANO		9	28	157	22	52	2	3	57	330
		2.7	8.5	47.6	6.7	15.8	.6	.9	17.3	6.0
		52.9	13.9	5.0	4.8	6.0	4.4	3.5	8.0	
		.2	.5	2.8	.4	.9	.0	.1	1.0	
3. CALCARE CAVERNOS		4	43	376	31	318	16	20	61	869
		.5	4.9	43.3	3.6	36.6	1.8	2.3	7.0	15.7
		23.5	21.3	12.0	6.7	36.7	35.6	23.3	8.5	
		.1	.8	6.8	.6	5.8	.3	.4	1.1	
4. FLYSCH		4	56	1230	207	116	5	25	277	1920
		.2	2.9	64.1	10.8	6.0	.3	1.3	14.4	34.8
		23.5	27.7	39.4	44.8	13.4	11.1	29.1	38.7	
		.1	1.0	22.3	3.8	2.1	.1	.5	5.0	
5. TON		0	2	20	5	1	2	4	17	51
		0	3.9	39.2	9.8	2.0	3.9	7.8	33.3	.9
		0	1.0	.6	1.1	.1	4.4	4.7	2.4	
		0	.0	.4	.1	.0	.0	.1	.3	
6. MERGEL		0	0	7	2	1	0	3	4	17
		0	0	41.2	11.8	5.9	0	17.6	23.5	.3
		0	0	.2	.4	.1	0	3.5	.6	
		0	0	.1	.0	.0	0	.1	.1	
7. DECKSCHICHTEN AL		0	10	311	60	121	4	6	61	573
		0	1.7	54.3	10.5	21.1	.7	1.0	10.6	10.4
		0	5.0	10.0	13.0	14.0	8.9	7.0	8.5	
		0	.2	5.6	1.1	2.2	.1	.1	1.1	
8. KALK		0	8	279	27	65	0	0	52	431
		0	1.9	64.7	6.3	15.1	0	0	12.1	7.8
		0	4.0	8.9	5.8	7.5	0	0	7.3	
		0	.1	5.1	.5	1.2	0	0	.9	
9. SANDSTEIN		0	12	162	12	41	0	5	46	278
		0	4.3	58.3	4.3	14.7	0	1.8	16.5	5.0
		0	5.9	5.2	2.6	4.7	0	5.8	6.4	
		0	.2	2.9	.2	.7	0	.1	.8	
10. MAGMATITE		0	4	68	24	36	10	1	2	145
		0	2.8	46.9	16.6	24.8	6.9	.7	1.4	2.6
		0	2.0	2.2	5.2	4.2	22.2	1.2	.3	
		0	.1	1.2	.4	.7	.2	.0	.0	
11. VERSCHIEDENE		0	34	320	55	66	4	11	77	567
		0	6.0	56.4	9.7	11.6	.7	1.9	13.6	10.3
		0	16.8	10.2	11.9	7.6	8.9	12.8	10.8	
		0	.6	5.8	1.0	1.2	.1	.2	1.4	
12.		0	5	161	11	30	0	4	59	270
		0	1.9	59.6	4.1	11.1	0	1.5	21.9	4.9
		0	2.5	5.2	2.4	3.5	0	4.7	8.3	
		0	.1	2.9	.2	.5	0	.1	1.1	
COLUMN TOTAL		17 .3	202 3.7	3125 56.6	462 8.4	866 15.7	45 .8	86 1.6	715 13.0	5518 100.0

Tabelle 7.3.

Tab.7.3: Kontingenztafel GESTEIN/BODENFARBE. Die 'Korrelation' der Variablen GESTEIN und FARBE beschreibt mittelbar die Art der Bodenbildung über den unterschiedenen Gesteinsserien (vorhergehende Seite):

- Verrucano-Böden zeigen vermehrt Bodenfarben von ocker bis gelb.

- Calcare Cavernoso-Böden zeichnen sich durch überdurchschnittlich häufige rotbraune Böden (A-C-Böden) und nur deutlich untergeordnete braune, graue und ockerfarbene Böden aus.

- Im Gegensatz zu Calcare Cavernoso-Böden herrschen bei Böden über jurassischen Kalken neutrale Braunfärbungen vor. Dasgleiche gilt für Flyschböden.

Tab.7.4: Kontingenztafel GESTEIN/NUTZUNG. Die Tafel zeigt die differenzierte landwirtschaftliche Nutzung der unterschiedenen Gesteinseinheiten (Tabelle auf der folgenden Seite):

- Macchia ist besonders häufig auf Präverrucano, Verrucano und Calcare Cavernoso anzutreffen. Daneben sind überdurchschnittlich häufig verschiedene Wälder anzutreffen. Unterdurchschnittliche landwirtschaftliche Nutzung.

- Flyschböden und Böden übriger Deckschichten werden überdurchschnittlich für landwirtschaftliche Zwecke genutzt.

- Ophiolithe, besonders Serpentinite der Liguriden wurden nicht beprobt; unter Magmatiten sind im wesentlichen die fruchtbaren Tuffe der Südtoskana und Nordlatiums dokumentiert.

CROSSTABULATION OF GESTEIN GESTEINSEINHEIT IM LIEGENDEN BY NUTZ NUTZUNG

GESTEIN	NUTZ	1. MACCHIA	2. LAUBWALD	3. NADELWALD	4. MISCHWALD	5. SCHONUNG	6. BRACHLAND	7. WEIDE	8. ACKER	9. ANMOORIGES GELAE	ROW TOTAL
0	COUNT	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
	ROW PCT	0	0	0	0	0	0	0	100.0	0	.0
	COL PCT	0	0	0	0	0	0	0	.1	0	
	TOT PCT	0	0	0	0	0	0	0	.0	0	
1. PRAEVERRUCANO	COUNT	31	0	0	0	0	10	8	17	0	66
	ROW PCT	47.0	0	0	0	0	15.2	12.1	25.8	0	1.2
	COL PCT	1.8	0	0	0	0	1.3	1.4	.9	0	
	TOT PCT	.6	0	0	0	0	.2	.1	.3	0	
2. VERRUCANO	COUNT	207	37	9	4	1	14	19	39	0	330
	ROW PCT	62.7	11.2	2.7	1.2	.3	4.2	5.8	11.8	0	6.0
	COL PCT	11.9	20.4	42.9	1.7	4.3	1.9	3.3	2.0	0	
	TOT PCT	3.8	.7	.2	.1	.0	.3	.3	.7	0	
3. CALCARE CAVERNOS	COUNT	344	62	3	75	4	73	87	221	0	869
	ROW PCT	39.6	7.1	.3	8.6	.5	8.4	10.0	25.4	0	15.8
	COL PCT	19.7	34.3	14.3	32.5	17.4	9.8	15.0	11.2	0	
	TOT PCT	6.2	1.1	.1	1.4	.1	1.3	1.6	4.0	0	
4. FLYSCH	COUNT	552	31	0	105	6	403	153	658	12	1920
	ROW PCT	28.8	1.6	0	5.5	.3	21.0	8.0	34.3	.6	34.8
	COL PCT	31.7	17.1	0	45.5	26.1	54.3	26.4	33.3	70.6	
	TOT PCT	10.0	.6	0	1.9	.1	7.3	2.8	11.9	.2	
5. TON	COUNT	16	2	0	7	0	3	8	14	1	51
	ROW PCT	31.4	3.9	0	13.7	0	5.9	15.7	27.5	2.0	.9
	COL PCT	.9	1.1	0	3.0	0	.4	1.4	.7	5.9	
	TOT PCT	.3	.0	0	.1	0	.1	.1	.3	.0	
6. MERGEL	COUNT	9	0	0	3	0	0	0	5	0	17
	ROW PCT	52.9	0	0	17.6	0	0	0	29.4	0	.3
	COL PCT	.5	0	0	1.3	0	0	0	.3	0	
	TOT PCT	.2	0	0	.1	0	0	0	.1	0	
7. DECKSCHICHTEN AL	COUNT	112	23	5	6	5	62	69	290	0	572
	ROW PCT	19.6	4.0	.9	1.0	.9	10.8	12.1	50.7	0	10.4
	COL PCT	6.4	12.7	23.8	2.6	21.7	8.4	11.9	14.7	0	
	TOT PCT	2.0	.4	.1	.1	.1	1.1	1.3	5.3	0	
8. KALK	COUNT	139	11	3	7	3	76	54	140	0	433
	ROW PCT	32.1	2.5	.7	1.6	.7	17.6	12.5	32.3	0	7.9
	COL PCT	8.0	6.1	14.3	3.0	13.0	10.2	9.3	7.1	0	
	TOT PCT	2.5	.2	.1	.1	.1	1.4	1.0	2.5	0	
9. SANDSTEIN	COUNT	48	9	1	13	1	31	56	118	1	278
	ROW PCT	17.3	3.2	.4	4.7	.4	11.2	20.1	42.4	.4	5.0
	COL PCT	2.8	5.0	4.8	5.6	4.3	4.2	9.7	6.0	5.9	
	TOT PCT	.9	.2	.0	.2	.0	.6	1.0	2.1	.0	
10. MAGMATITE	COUNT	19	0	0	0	0	3	28	95	0	145
	ROW PCT	13.1	0	0	0	0	2.1	19.3	65.5	0	2.6
	COL PCT	1.1	0	0	0	0	.4	4.8	4.8	0	
	TOT PCT	.3	0	0	0	0	.1	.5	1.7	0	
11. VERSCHIEDENE	COUNT	171	2	0	9	3	44	68	264	3	564
	ROW PCT	30.3	.4	0	1.6	.5	7.8	12.1	46.8	.5	10.2
	COL PCT	9.8	1.1	0	3.9	13.0	5.9	11.7	13.4	17.6	
	TOT PCT	3.1	.0	0	.2	.1	.8	1.2	4.8	.1	
12.	COUNT	96	4	0	2	0	23	30	114	0	269
	ROW PCT	35.7	1.5	0	.7	0	8.6	11.2	42.4	0	4.9
	COL PCT	5.5	2.2	0	.9	0	3.1	5.2	5.8	0	
	TOT PCT	1.7	.1	0	.0	0	.4	.5	2.1	0	
COLUMN TOTAL		1744	181	21	231	23	742	580	1976	17	5515
		31.6	3.3	.4	4.2	.4	13.5	10.5	35.8	.3	100.0

Tabelle 7.4.

	TOPO	LIEGEND	GESTEIN	PROFIL	FARBE	ZUASMM	FEUCHT	ORGMAT	NUTZ
TOPO	--0--								
LIEGEND	450.	--0--							
GESTEIN	85.	435.	--0--						
PROFIL	355.	303.	291.	--0--					
FARBE	436.	399.	373.	292.	--0--				
ZUSAMM	356.	329.	287.	29.	282.	--0--			
FEUCHT	298.	496.	286.	447.	305.	442.	--0--		
ORGMAT	371.	295.	405.	477.	487.	495.	387.	--0--	
NUTZ	93.	474.	51.	315.	415.	309.	324.	444.	--0--

Tab.7.5: Smallest Space Analyse der Geländedaten: Entfernungstabelle der Variablen im dreidimensionalen Koordinatensystem. Je kleiner die Entfernung desto größer der Variablenzusammenhang. Die Ergebnisse zeigen generell geringe Verknüpfungen, lediglich zwischen den Variablen GESTEIN - TOPOGRAPHIE - NUTZUNG und PROFIL - ZUSAMMENSETZUNG werden deutliche Beziehungen beobachtet.

	Alle Daten n = 262		Verrucano n = 30		Calc. Cav. n = 43		Flysch n = 55	
	x	s	x	s	x	s	x	s
Na2O	,60	,46	,65	,44	,74	,53	,56	,44
MgO	2,86	1,30	3,47	1,23	2,28	1,22	3,11	1,13
Al2O3	17,8	5,25	20,2	2,90	15,5	5,29	18,7	4,66
SiO2	65,8	10,0	63,1	5,53	69,8	9,87	63,5	9,26
P2O5	,10	,07	,06	,05	,11	,05	,12	,09
K2O	2,69	1,09	3,51	1,46	2,82	,89	2,87	,86
CaO	1,93	2,61	1,22	1,53	1,09	1,16	3,06	3,45
TiO2	,93	,22	,91	,20	1,03	,22	,85	,19
MnO	,13	,08	,10	,06	,09	,08	,15	,09
Fe2O3	6,87	2,26	6,70	2,02	6,98	1,79	6,73	2,42

Tab.7.6: Gemittelte Haupt- und Nebenelementzusammensetzung aller untersuchter Bodenproben, sowie getrennt nach Verrucano-, Calcare Cavernoso- und Flyschböden. Die Proben stammen aus drei Beprobungsgebieten (BAGNI DI PETRIOLO, CETINE SÜD, FRASSINE I) mit großräumigen Sb-Anomalien.
(x = Arithmet. Mittelwert in %, s = Standardabweichung, n = Probenzahl)

	Alle Daten n=262	schwarz-braun n=5	braun n=80	grau n=22	rot-braun n=24	rot n=5	gelb n=12	ocker n=33
Na2O	,60	,28	,69	,76	,79	,59	,61	,72
MgO	2,86	3,34	2,63	3,91	2,35	3,37	3,24	3,01
Al2O3	17,8	18,3	17,4	20,1	16,2	18,9	20,9	19,2
SiO2	65,8	68,5	65,0	61,0	67,9	64,5	62,2	63,8
P2O5	,10	,02	,13	,13	,13	,12	,06	,08
K2O	2,69	3,81	2,55	3,23	2,34	2,90	3,69	3,07
CaO	1,93	,80	2,63	3,57	1,62	,89	,69	1,74
TiO2	,93	,70	,95	,82	1,01	1,01	,94	,95
MnO	,13	,03	,13	,15	,12	,12	,10	,13
Fe2O3	6,87	4,06	7,29	6,40	7,33	7,72	7,38	6,99

Tab.7.7: Gemittelte Haupt- und Nebenelementzusammensetzung verschiedenfarbiger Böden aus den Beprobungsgebieten BAGNI DI PETRIOLO, CETINE SÜD und FRASSINE I.
(x = arithmet. Mittel in %, n = Probenzahl)

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3
Na2O	1.00									
MgO	-.08	1.00								
Al2O3	.09	.88	1.00							
SiO2	-.19	-.81	-.95	1.00						
P2O5	.38	.12	.12	-.40	1.00					
K2O	-.06	.74	.83	-.75	-.02	1.00				
CaO	.18	.34	.25	-.47	.79	.18	1.00			
TiO2	.18	-.09	.06	-.09	.10	-.13	-.26	1.00		
MnO	.12	.52	.61	-.74	.49	.31	.62	-.05	1.00	
Fe2O3	.18	.34	.60	-.69	.37	.31	.10	.68	.53	1.00

Tab.7.8: Matrix der Pearson-Korrelationskoeffizienten für Haupt- und Nebenelementanalysen. Probenzahl n = 262.

Datenselektion	N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Alle Daten	5841	73	112	17,5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
Präverrucano	64	74	119	16,7	51	49	112	171	102	60	211	88	1132	128
Verrucano	331	61	100	16,3	61	38	107	132	68	24	190	90	844	83
Calcare Caver.	869	65	90	14,9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233
Flysch	1925	73	101	19,3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56
Decksch. Allg.	553	89	127	18,1	50	48	119	148	165	74	179	161	978	79
Sonst. Kalke	444	76	137	16,2	65	53	117	126	188	37	155	278	947	149
Sandstein	285	63	142	15,8	51	48	100	135	209	79	184	306	965	120
Magmatite	145	130	150	24,9	87	55	117	188	126	66	240	59	1170	105

Tab.7.9: Gemittelte Spurenelementzusammensetzung der Böden über verschiedenen, mit Hilfe der Geländevariablen GESTEIN dokumentierten, liegenden Gesteinsserien. Sb ist in Böden über potentiellen Trägergesteinen von Antimon-Mineralisationen angereichert: Calcare Cavernoso, sonstige Kalke und Sandsteine. (Alle Konzentrationsangaben in ppm, N = Probenzahl)

Datenselektion		N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Alle Daten	alle Daten	5841	73	112	17,5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
	schwarz	17	44	73	10,6	69	43	153	247	323	62	304	221	1052	132
	schwarzbraun	202	50	84	15,2	44	45	121	143	148	47	165	179	926	101
	braun	3125	75	113	18,5	57	50	125	145	157	47	161	187	963	109
	grau	462	71	101	17,4	49	51	118	147	161	37	148	135	874	68
	rotbraun	866	78	120	16,3	48	47	134	153	201	80	201	396	1086	186
	rot	45	123	125	19,4	77	47	132	178	113	38	217	137	1113	117
	gelb	86	60	98	13,4	37	41	119	140	123	42	155	121	934	117
	ocker	715	73	108	17,5	52	51	111	127	143	30	143	98	902	91
Calcare Cavernoso	alle Daten	869	65	90	14,9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233
	schwarz	4	51	51	10,0	27	35	233	212	337	33	206	840	1302	458
	schwarzbraun	43	35	43	15,5	41	44	129	131	140	44	140	326	859	134
	braun	376	74	86	16,9	63	45	158	157	171	38	144	554	968	233
	grau	31	22	37	6,7	21	33	103	93	126	25	108	329	667	96
	rotbraun	318	63	105	14,6	39	47	162	160	248	89	187	630	1131	275
	rot	16	106	125	14,2	81	42	150	157	101	26	131	352	1163	175
	gelb	20	62	114	12,1	31	36	141	124	189	22	123	187	855	248
	ocker	61	55	74	9,8	39	43	122	120	118	20	123	318	962	146
Flysch	alle Daten	1925	73	101	19,3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56
	schwarz	4	54	81	11,5	22	42	100	75	142	19	235	91	1080	46
	schwarzbraun	56	54	77	16,3	58	48	116	146	138	22	137	230	975	77
	braun	1230	76	105	20,1	54	54	117	143	144	44	147	75	945	56
	grau	207	73	101	19,6	48	53	114	159	149	40	152	117	903	40
	rotbraun	116	72	109	17,6	45	53	117	133	145	47	154	59	994	98
	rot	5	89	85	31,0	50	59	103	150	93	23	146	15	813	24
	gelb	25	56	66	16,6	48	44	95	134	128	23	132	5	765	24
	ocker	277	63	90	17,5	41	43	104	125	145	26	129	19	875	51

Tab.7.10: Gemittelte Spurenelementzusammensetzung verschiedenfarbiger Böden, untergliedert mit Hilfe der Geländevariablen FARBE. Angegeben sind Auswertungen für:
- den gesamten Datenbestand
- Böden über Calcare Cavernoso (Prototyp eines Trägergesteins)
- Flysch-Böden (Flysch als Prototyp eines Barrieregesteins)

Besonders in schwarzen und/oder rotbraunen und roten Böden werden meist (generelle Ausnahme Cu) überdurchschnittliche Konzentrationen registriert.
(Alle Konzentrationsangaben in ppm, N = Probenzahl)

Datenselektion		N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Alle Daten	alle Dat.	5841	73	112	17,5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
	trocken	853	67	116	14,8	46	47	124	149	171	89	186	264	993	127
	feucht	4504	76	111	18,3	55	50	124	144	161	42	161	195	961	115
	nass	139	77	99	18,6	49	51	113	141	135	33	149	94	968	64
	fr.Wasser	15	28	100	9,4	31	48	107	125	136	19	117	94	967	81
Calcare Cavernoso	alle Dat.	869	65	90	14,9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233
	trocken	186	38	94	8,9	27	45	147	126	212	88	142	598	979	240
	feucht	674	73	88	16,7	56	45	155	159	184	46	160	518	1020	228
	nass	5	45	180	8,8	49	38	146	136	336	24	176	651	1308	333
	fr.Wasser	1													
Flysch	alle Dat.	1925	73	101	19,3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56
	trocken	130	58	112	15,8	45	53	124	143	196	80	159	248	993	93
	feucht	1707	74	101	19,6	51	53	114	142	142	37	114	63	924	54
	nass	68	86	94	21,1	51	53	110	133	131	35	140	36	1001	37
	fr.Wasser	12	32	84	9,5	31	44	107	121	117	19	113	34	1022	37

Tab.7.11: Mittlere Spurenelementkonzentrationen in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit (Geländevariable FEUCHT). Die Auswertungen sind wiederum für den gesamten Datenbestand und getrennt für Calcare Cavernoso- und Flysch-Böden angegeben. Calcare Cavernoso- und Flysch-Böden zeigen hier deutlich unterschiedliches Verhalten. In Flysch-Böden treten deutlich überdurchschnittliche Konzentrationswerte häufig in trockenen Böden auf; dies trifft ganz besonders auf Sb zu. Im Gegensatz dazu wird bei Calcare Cavernoso-Böden eine Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit entweder nicht beobachtet, oder erhöhte Konzentrationen treten in gut durchfeuchteten Böden auf (Ausnahme Y). Siehe auch Abbildung 7.1.
(Alle Konzentrationsangaben in ppm, N = Probenzahl, keine Angaben für Gruppen mit N kleiner 5)

Datenselektion		N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Alle Daten	alle D.	5841	73	112	17,5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
	0-10%	4139	77	116	18,0	53	50	123	142	161	51	163	191	970	114
	11-20%	1091	68	101	16,4	52	48	126	151	163	44	172	254	969	122
	21-30%	248	57	86	19,5	67	52	127	146	156	31	156	193	909	109
	31-40%	38	49	63	15,0	45	50	137	172	196	41	223	124	914	95
Calcare Cavernoso	alle D.	869	65	90	14,9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233
	0-10%	616	70	97	14,9	53	45	151	149	183	58	153	451	1017	227
	11-20%	192	57	79	13,8	44	43	162	158	228	52	171	792	1041	264
	21-30%	54	38	48	17,4	31	45	146	150	169	29	134	593	885	178
	31-40%	6	78	24	28,8	32	39	216	185	274	52	202	550	1146	313
Flysch	alle D.	1925	73	101	19,3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56
	0-10%	1484	76	103	19,8	50	54	115	140	145	41	143	75	937	60
	11-20%	337	61	101	17,5	50	52	111	150	139	38	146	74	918	35
	21-30%	87	68	78	20,1	65	54	114	144	151	27	167	48	922	64
	31-40%	12	34	73	14,1	30	50	101	95	157	17	172	107	806	43

Tab.7.12: Mittlere Spurenelementkonzentrationen in Abhängigkeit vom Anteil an organischem, nicht humifizierten Material (Geländevariable ORGMAT). Die meisten Trends sind nicht deutlich ausgeprägt, bzw. in den unterschieden Gesteinen uneinheitlich. (Alle Konzentrationsangaben in ppm, N = Probenzahl)

Datenselektion		N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Alle Daten	alle Daten	5841	73	112	17,5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
	organ.Mat.	2													
	Humus	73	55	81	14,8	38	42	166	141	217	43	187	244	939	139
	Ton/Humus	650	65	93	15,2	53	46	132	159	165	48	185	307	1017	150
	Ton	1737	75	102	18,2	52	50	120	152	166	42	165	236	979	103
	Ton/Sand	2944	77	123	18,2	56	51	124	136	158	54	160	151	956	115
	Sand	80	50	96	13,8	44	40	100	142	135	37	161	227	776	83
	grobkl.Mat.	22	41	40	11,0	31	32	127	159	200	12	91	1014	718	235
Calcare Cavernoso	alle Daten	869	65	90	14,9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233
	organ.Mat.	1													
	Humus	15	47	55	16,7	29	41	195	131	346	44	153	884	1160	312
	Ton/Humus	178	55	71	13,3	38	42	157	158	225	47	184	648	1037	249
	Ton	271	78	92	17,1	49	46	149	171	204	51	168	738	1090	252
	Ton/Sand	368	65	103	14,6	59	47	160	140	170	66	140	341	965	217
	Sand	24	32	39	8,3	26	28	101	95	71	13	95	99	680	87
	grobkl.Mat.	10	23	47	13,6	23	31	135	85	178	13	92	719	903	290
Flysch	alle Daten	1925	73	101	19,3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56
	organ.Mat.	0													
	Humus	7	35	82	12,1	19	67	98	72	98	10	218	248	1145	45
	Ton/Humus	146	59	90	15,8	55	50	118	154	140	31	155	86	931	54
	Ton	917	75	101	19,3	53	52	114	153	147	42	160	82	933	50
	Ton/Sand	835	74	105	20,1	48	56	114	128	141	40	125	62	929	62
	Sand	7	72	48	22,1	49	46	118	150	308	22	355	115	1095	141
	grobkl.Mat.	4	84	42	17,8	71	46	137	119	248	22	155	2	738	182

Tab.7.13: Gemittelte Spurenelementzusammensetzung der untersuchten Böden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Böden, dokumentiert mit Hilfe der Geländevariablen ZUSAMM. Bei unterschiedlichen Einzeltrends, werden insgesamt erhöhte Gehalte meist in den Klassen Humus bzw. Ton/Humus und/oder Grobklastisches Material beobachtet.
(Alle Konzentrationsangaben in ppm, N = Probenzahl, keine Angaben für Gruppen mit N kleiner 4)

Tab.7.14: Mittlere Spurenelementkonzentrationen in Abhängigkeit von dem Material im Liegenden der Probe, gegliedert mit Hilfe der Geländevariablen LIEGEND. Ähnlich zur Auswertung der Geländevariablen ZUSAMMensetzung in Tabelle 7.13. ergeben sich häufig überdurchschnittliche Konzentrationswerte in den Klassen Ton/Humus und Grobklastisches Material und/oder Anstehendes. Siehe auch Abbildung 7.2.
(Alle Konzentrationsangaben in ppm, N = Probenzahl, keine Angaben für Gruppen mit N kleiner 4)

Datenselektion		N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Alle Daten	alle Daten	5841	73	112	17,5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
	organ.Mat.	2													
	Humus	11	72	85	12,7	56	32	100	117	180	17	290	27	1010	108
	Ton/Humus	101	60	94	13,4	54	44	161	164	151	36	204	432	1124	231
	Ton	1320	72	99	17,0	50	50	113	144	150	34	157	201	969	84
	Ton/Sand	1471	91	128	19,7	66	51	130	138	155	45	160	125	976	126
	Sand	85	47	134	13,2	56	43	101	141	141	47	153	234	925	78
	grobkl.Mat.	352	65	122	14,7	43	49	117	132	182	75	172	261	1038	100
	Anstehendes	2181	68	106	17,6	49	48	127	150	172	57	170	241	939	124
Calcare Cavernoso	alle Daten	869	65	90	14,9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233
	organ.Mat.	0													
	Humus	0													
	Ton/Humus	23	55	85	10,8	48	43	199	150	208	36	249	630	1127	309
	Ton	137	85	97	17,7	58	47	128	173	164	41	169	775	1069	184
	Ton/Sand	150	91	113	20,3	86	53	154	149	98	40	129	192	994	202
	Sand	7	23	62	5,7	23	39	76	92	171	16	116	50	699	56
	grobkl.Mat.	36	53	107	15,9	46	48	142	140	218	54	153	422	1135	198
	Anstehendes	515	54	80	12,8	37	42	159	147	225	64	157	582	995	255
Flysch	alle Daten	1925	73	101	19,3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56
	organ.Mat.	1													
	Humus	1													
	Ton/Humus	5	16	69	5,4	19	44	88	162	197	30	184	48	1275	40
	Ton	657	65	97	17,3	46	52	109	139	138	29	138	95	932	51
	Ton/Sand	375	92	102	21,6	58	55	121	136	130	35	116	65	945	76
	Sand	6	52	141	16,5	107	43	90	92	204	15	131	3	724	34
	grobkl.Mat.	132	61	101	17,8	34	55	101	112	141	35	125	34	988	38
	Anstehendes	745	72	104	20,3	53	53	119	154	157	53	167	86	909	53

Tabelle 7.14.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V		.08	.37	.23	.12	.27	.02	.05	-.01	.04	.00	.06	.08
Cr	.29		.02	.18	.18	.03	-.04	.09	.06	.04	.04	.01	.04
Co	.48	.08		.21	.16	.33	-.00	.05	-.03	-.05	-.06	-.05	.00
Ni	.43	.22	.52		.09	.06	.03	-.04	-.08	.04	-.03	.02	.01
Cu	.11	.11	.26	.12		.31	-.06	.17	.33	-.04	.06	.04	.15
Zn	.13	-.03	.33	.15	.23		.09	.21	.06	-.03	-.01	.07	.36
Rb	.09	.02	.18	.14	.07	.24		.10	.09	.36	.08	.26	.10
Sr	-.04	.09	-.09	-.14	.11	.06	.11		.11	.32	.16	.31	.29
Y	.25	.13	.21	.03	.25	.21	.46	.18		.13	.04	.10	.04
Zr	.11	.08	.03	.07	-.02	.04	.42	.24	.37		.07	.45	.10
Sb	-.13	-.15	-.27	-.14	-.04	-.01	.03	.09	.04	.15		.17	.26
Ba	.03	.05	.01	.05	.08	.05	.30	.09	.28	.35	.18		.27
Pb	-.03	-.13	-.13	.06	-.04	.21	.26	.08	.06	.16	.38	.20	

Tab.7.15: Pearson-Korrelation aller Spurenelementanalysen (Probenzahl = 5841). Datentransformation durch geteilte Funktionen (obere Hälfte) und einfache Logarithmierung (untere Hälfte). Korrelationskoeffizienten über 0,20 sind freigestellt.
Die Auswertung zeigt generell nur sehr niedrige Koeffizienten. Sb scheint nur mit Pb schwach positiv verknüpft.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V		.05	.51	.18	.10	.33	.12	.01	-.01	-.03	-.04	.09	-07
Cr	.27		.02	.29	.20	.06	-.02	-.01	.06	.04	-.02	.02	-.03
Co	.53	.06		.24	.27	.51	.07	.15	-.00	-.06	.01	.04	-.00
Ni	.36	.19	.52		.14	.04	.09	-.01	-.05	.07	.09	.08	.11
Cu	.11	.17	.35	.19		.37	.02	.14	.23	-.10	.01	.03	.09
Zn	.34	.03	.41	.20	.28		.03	.29	.07	-.03	.02	.07	.22
Rb	.19	.05	.23	.23	.10	.14		.24	.24	.58	-.01	.53	.09
Sr	-.08	.11	-.15	-.17	.10	-.01	.02		.08	.45	-.00	.33	.05
Y	.30	.16	.28	.10	.25	.28	.63	.11		.19	-.01	.14	-.01
Zr	.10	.09	.07	.10	-.10	.03	.45	.19	.39		.00	.51	.05
Sb	-.05	-.04	-.06	-.04	-.04	.04	-.02	.02	-.03	.04		-.01	.00
Ba	.10	.11	.13	.12	.09	.15	.46	.09	.40	.37	.03		.16
Pb	.11	-.13	-.06	.22	-.14	.06	.25	-.14	.08	.15	.03	.20	

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V		.10	.27	.26	.13	.27	-.04	.07	-.01	.10	.02	.09	.12
Cr	.27		.01	.06	.17	-.00	-.06	.15	.07	.05	.05	.00	.06
Co	.41	.02		.19	.12	.34	-.02	.05	-.03	-.11	-.03	-.04	.06
Ni	.47	.21	.48		.07	.08	-.02	-.05	-.10	.05	-.04	.02	.00
Cu	.11	.06	.20	.06		.26	-.10	.18	.37	.00	.07	.04	.17
Zn	.03	-.07	.36	.14	.20		.09	.14	.04	-.08	-.09	-.00	.35
Rb	.02	-.00	.19	.07	.06	.28		.03	.02	.23	.05	.12	.08
Sr	.00	.10	-.01	-.10	.13	.09	.16		.10	.26	.12	.26	.29
Y	.22	.12	.19	-.01	.26	.18	.32	.22		.07	.01	.04	.02
Zr	.15	.12	.07	.09	.08	.03	.37	.28	.34		.02	.37	.05
Sb	-.04	-.07	-.16	-.04	.03	-.12	-.03	.05	-.00	.07		.08	.16
Ba	.02	.06	.00	.05	.11	-.02	.18	.06	.17	.29	.11		.20
Pb	-.05	-.05	-.01	.05	.04	.27	.25	.18	.02	.08	.18	.11	

Tab.7.16: Pearson-Korrelation aller Spurenelementanalysen mit Sb-Werten kleiner/gleich 10 ppm (oben, 3045 Proben) bzw. über 25 ppm (unten, 2152 Proben). Datentransformation durch geteilte Funktionen (jeweils obere Hälfte) und einfache Logarithmierung (jeweils untere Hälfte). Korrelationskoeffizienten über 0,20 sind freigestellt.
Bei erhöhten Sb-Werten wird eine Verminderung der meisten Korrelationen, besonders bei den leichteren Spurenelementen, beobachtet. Dies und die Ausbildung neuer Korrelationen deutet den Einfluß der hydrothermalen Alteration an.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V		.19	.59	.10	.36	.36	.41	-.25	.29	.00	-.10	.20	-.00
Cr	.51		.19	.73	.31	.21	.15	-.23	.26	.15	.01	.07	.20
Co	.78	.50		.48	.57	.29	.52	-.27	.41	.02	-.11	.32	-.01
Ni	.49	.54	.73		.46	.21	.23	-.29	.11	.07	-.02	.13	.23
Cu	.52	.41	.67	.58		.32	.33	-.08	.26	.03	.04	.20	.12
Zn	.49	.24	.47	.38	.53		.14	-.11	.25	.00	.05	.15	.59
Rb	.64	.43	.69	.51	.44	.36		-.14	.68	.45	.09	.66	.08
Sr	-.27	-.26	-.30	-.40	-.18	-.09	-.30		-.11	.25	.01	.08	.09
Y	.60	.49	.68	.48	.45	.40	.81	-.13		.46	.04	.53	.10
Zr	.34	.26	.46	.35	.27	.20	.63	.05	.69		.05	.64	.08
Sb	-.13	-.02	-.10	-.08	.04	.04	.03	.01	.01	-.00		.16	.11
Ba	.44	.34	.51	.35	.34	.38	.62	-.11	.62	.50	.01		.10
Pb	.08	.01	.08	.24	.09	.49	.11	-.09	.12	.17	.05	.13	

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V		.09	.25	.28	.21	.31	-.01	.11	-.02	.23	.14	.14	.12
Cr	.23		.02	-.02	.25	.01	-.08	.22	.09	.09	.11	.01	.13
Co	.49	-.03		.15	.07	.39	-.04	.03	-.02	-.01	.01	-.02	.04
Ni	.57	.17	.57		.08	.18	.03	-.08	-.10	.11	.02	.05	-.05
Cu	.30	.13	.08	.10		.20	-.16	.17	.42	.12	.15	.09	.12
Zn	.08	-.05	.42	.28	-.01		.20	.04	-.01	-.08	-.14	-.08	.33
Rb	.10	-.01	.17	.21	-.12	.19		-.08	-.04	.04	-.02	.05	.17
Sr	.01	.06	-.11	-.17	.02	-.14	.01		.05	.10	.15	.11	.25
Y	.28	.14	.28	.12	.41	.24	.34	.22		.05	.00	-.02	-.05
Zr	.34	.22	.11	.18	.17	-.02	.37	.18	.43		.08	.27	.03
Sb	.02	-.05	-.08	-.04	.10	-.04	.06	.06	.09	.20		.14	.19
Ba	.13	.07	.06	.14	.20	-.05	.14	-.10	.16	.24	.16		.17
Pb	.03	.02	.07	.08	-.01	.21	.25	.15	.06	-.02	.04	.14	

Tab.7.17: Pearson-Korrelation der Spurenelementanalysen von Calcare Cavernoso-Böden mit Sb-Werten kleiner/gleich 10 ppm (oben, 190 Proben) bzw. über 25 ppm (unten, 626 Proben). Datentransformation durch geteilte Funktionen (jeweils obere Hälfte) und einfache Logarithmierung (jeweils untere Hälfte). Korrelationskoeffizienten über 0,30 sind freigestellt.
Die Gegenüberstellung zeigt deutlich die unterschiedlichen geochemischen Verknüpfungen in Proben mit niedrigen bzw. erhöhten Sb-Gehalten.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V		.06	.61	.34	.07	.38	.10	-.17	-.00	-.09	-.07	.00	.11
Cr	.22		.01	.11	.17	.07	-.03	-.05	.12	-.03	-.05	-.05	-.05
Co	.50	-.07		.40	.29	.45	.13	-.10	.03	.03	.01	-.03	-.03
Ni	.40	.02	.54		.10	.17	.14	.02	-.02	.10	-.01	.03	.10
Cu	.11	.07	.38	.13		.36	.05	-.07	.30	.01	-.04	-.01	-.00
Zn	.29	-.05	.48	.29	.38		.20	-.06	.07	.03	-.00	.07	.29
Rb	.08	-.06	.18	.25	.06	.33		.45	.36	.65	-.00	.52	.02
Sr	-.23	.13	-.28	-.25	-.12	-.22	-.13		.18	.76	-.01	.51	.19
Y	.25	.12	.22	.07	.22	.32	.61	-.08		.28	-.02	.19	-.02
Zr	-.09	-.04	.08	.05	-.04	.10	.46	.32	.25		.00	.50	-.04
Sb	-.07	-.06	-.01	.02	.01	.03	.01	.03	-.02	.02		-.02	-.00
Ba	-.09	.02	-.03	-.02	.06	.13	.34	.02	.32	.17	.04		.23
Pb	.12	-.12	-.17	.21	-.16	.08	.16	-.11	.09	-.01	.02	.21	

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
V		.13	.63	.16	.32	.46	-.02	-.10	-.04	-.08	.01	.02	.20
Cr	.30		.05	.09	.17	.02	-.01	.02	.04	-.01	-.06	.03	.04
Co	.50	.11		.29	.28	.36	.05	-.05	-.03	.02	-.08	-.08	.09
Ni	.35	.17	.47		.07	.01	-.02	-.02	-.09	.00	-.01	.01	.05
Cu	.13	-.00	.28	.12		.48	-.03	.09	.48	-.06	.04	.08	.43
Zn	.16	-.17	.28	-.00	.38		-.00	.08	.19	-.08	-.04	.05	.44
Rb	-.04	.03	.09	.07	.01	.13		.37	.17	.51	.10	.30	-.02
Sr	-.17	.09	-.10	-.16	-.09	-.22	.12		.23	.53	.02	.48	.28
Y	.11	.02	.19	-.10	.35	.35	.43	.21		.18	-.00	.14	.23
Zr	-.08	.06	.11	-.06	.02	-.03	.39	.45	.39		-.04	.46	-.07
Sb	.01	-.08	-.09	.11	.06	-.05	-.01	.01	-.06	.05		-.04	.11
Ba	-.13	-.06	-.12	-.04	.13	.05	.25	.11	.24	.27	.00		.12
Pb	-.14	-.19	-.13	-.01	.14	.20	.06	.02	.00	-.04	.28	.04	

Tab.7.18: Pearson-Korrelation der Spurenelementanalysen von Flysch-Böden mit Sb-Werten kleiner/gleich 10 ppm (oben, 1232 Proben) bzw. über 25 ppm (unten, 450 Proben). Datentransformation durch geteilte Funktionen (jeweils obere Hälfte) und einfache Logarithmierung (jeweils untere Hälfte). Korrelationskoeffizienten über 0,20 sind freigestellt.
Wiederum zeigen die Korrelationsmatrizes deutliche Unterschiede bei niedrigen und erhöhten Sb-Gehalten. Im Vergleich mit Calcare Cavernoso-Böden fallen bei erhöhten Sb-Konzentrationen deutlichere Korrelationen der Elemente Rb, Sr, Zr, Ba auf.

GESTEIN	SB-BEREICH	N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Alle Daten	alle Daten	5841	73	112	17,5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
	n.d. - 10	3045	77	114	19,5	57	51	114	138	117	37	147	3	893	50
	11 - 16	319	74	118	18,3	50	52	117	141	135	49	161	13	937	67
	17 - 25	325	67	115	16,0	45	51	116	141	124	51	161	21	972	94
	26 - 40	333	71	120	16,2	49	50	123	149	131	63	176	32	1018	96
	41 - 63	237	65	100	15,1	44	47	128	143	144	51	169	51	1003	141
	64 - 100	245	71	110	15,4	48	47	144	156	181	61	189	81	1087	173
	101 - 158	252	67	98	15,0	49	45	144	164	226	55	205	127	1070	204
	159 - 251	202	61	91	15,5	49	47	152	160	185	67	189	202	1092	214
	252 - 398	197	65	111	15,2	51	49	154	151	226	70	201	317	1154	243
	399 - 631	188	71	106	15,8	51	48	161	155	297	76	206	502	1096	283
	632 - 1000	158	58	121	11,3	40	46	159	148	348	100	204	798	1136	286
	1001 - 1585	117	64	109	12,8	50	50	157	150	337	83	203	1260	1207	348
	1586 - 2512	54	84	117	15,0	61	55	142	141	353	49	210	2009	1082	356
	2513 - max	169	77	99	10,9	41	51	81	187	398	61	183	3243	960	361
Prä-Verrucano	alle Daten	64	74	119	16,7	51	49	112	171	102	60	211	88	1132	128
	n.d. - 10	23	85	119	21,2	75	51	95	169	66	31	191	3	1102	105
	11 - 25	15	65	95	13,5	30	45	125	175	60	82	203	16	1151	101
	26 - 63	15	68	126	13,8	52	52	117	174	127	40	223	36	1206	139
	64 - 158	7	58	110	17,8	27	47	107	171	61	141	206	86	1022	174
	159 - 398	2													
	399 - 1000	1													
	1001 - 2512	0													
	2513 - max	1													
Verrucano	alle Daten	331	61	100	16,3	61	38	107	132	68	24	190	90	844	83
	n.d. - 10	228	59	107	17,3	67	38	99	127	55	23	187	3	782	55
	11 - 25	30	68	114	12,7	60	43	102	135	50	25	191	15	931	74
	26 - 63	24	64	84	16,5	36	30	125	129	55	25	188	41	914	97
	64 - 158	20	64	77	15,2	49	38	130	170	116	30	191	94	1090	205
	159 - 398	10	31	64	10,0	42	37	146	146	51	25	174	263	1188	148
	399 - 1000	9	56	37	11,0	33	33	156	125	287	11	202	722	942	274
	1001 - 2512	9	104	62	17,2	58	31	147	132	196	21	267	1572	949	240
	2513 - max	1													
Calcare Cavernoso	alle Daten	869	65	90	14,9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233
	n.d. - 10	190	68	104	17,4	71	44	118	127	84	25	119	3	823	67
	11 - 25	53	77	107	12,9	58	42	110	132	106	41	153	17	930	101
	26 - 63	81	62	83	15,0	47	46	155	151	142	65	159	43	1001	206
	64 - 158	124	54	82	12,8	43	44	165	151	172	50	151	106	1029	222
	159 - 398	145	51	55	17,1	44	43	189	163	130	55	148	260	1080	276
	399 - 1000	135	61	98	13,8	34	43	195	163	304	81	187	646	1116	319
	1001 - 2512	76	82	99	13,8	47	51	175	160	331	86	205	1473	1211	404
	2513 - max	65	92	104	12,1	41	53	78	179	427	55	171	3231	1032	402
Flysch	alle Daten	1925	73	101	19,3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56
	n.d. - 10	1232	76	102	20,1	51	53	111	139	132	36	134	3	897	35
	11 - 25	243	67	103	19,0	43	55	116	139	139	38	136	16	938	48
	26 - 63	184	64	93	17,1	47	51	113	138	141	37	147	39	977	63
	64 - 158	106	73	97	17,5	54	52	133	163	177	59	196	103	1054	137
	159 - 398	76	69	112	18,4	64	53	134	176	278	76	270	260	1135	157
	399 - 1000	52	76	115	18,4	66	53	118	141	170	65	160	618	980	148
	1001 - 2512	14	66	90	18,4	46	62	145	120	255	86	104	1438	1138	273
	2513 - max	18	63	50	11,3	68	46	104	197	187	20	130	3239	768	189
Deck-schichten allgemein	alle Daten	573	89	127	18,1	50	48	119	148	165	74	179	161	978	79
	n.d. - 10	360	90	116	20,2	54	49	121	129	103	48	142	3	898	49
	11 - 25	56	85	134	16,9	48	45	116	145	136	109	211	16	1079	71
	26 - 63	43	81	186	13,7	37	49	117	154	199	188	250	38	1147	68
	64 - 158	43	105	171	15,9	47	42	117	183	360	112	310	111	1237	103
	159 - 398	28	96	147	15,3	46	42	141	149	385	100	239	247	1160	182
	399 - 1000	18	84	160	12,1	38	52	112	158	339	112	240	576	1185	187
	1001 - 2512	9	86	68	14,3	83	63	130	140	316	56	149	1588	1259	357
	2513 - max	16	52	38	5,3	10	38	67	466	359	57	192	3281	573	282

Tabelle 7.19.

GESTEIN	SB-BEREICH	N	V	CR	CO	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
Kalk	alle Daten	444	76	137	16,2	65	53	117	126	188	37	155	278	947	149
	n.d. - 10	235	83	136	18,9	64	53	113	122	123	30	130	3	858	55
	11 - 25	40	65	135	16,1	61	57	109	120	131	62	134	17	834	89
	26 - 63	31	75	134	15,0	70	55	109	129	162	52	147	41	1040	144
	64 - 158	31	65	119	10,3	57	50	112	118	150	33	143	94	1013	234
	159 - 398	33	63	184	12,3	75	54	125	127	214	39	203	278	1201	279
	399 - 1000	36	81	137	11,0	79	54	146	140	543	30	271	628	1163	380
	1001 - 2512	20	46	130	14,3	64	52	147	151	375	38	210	1417	1181	470
	2513 - max	18	71	100	13,1	51	39	119	144	319	57	179	3204	934	329
Sandstein	alle Daten	285	63	142	15,8	51	48	100	135	209	79	184	306	965	120
	n.d. - 10	160	62	136	17,8	57	45	101	134	79	47	152	3	877	41
	11 - 25	28	62	141	16,8	57	46	92	128	78	62	151	16	913	62
	26 - 63	21	48	148	16,3	49	48	91	132	67	85	153	39	899	85
	64 - 158	10	56	156	10,6	39	51	144	133	240	102	186	110	1069	230
	159 - 398	14	83	160	13,2	49	53	151	143	456	138	279	228	1131	258
	399 - 1000	25	64	151	13,0	28	49	130	155	606	199	291	692	1256	306
	1001 - 2512	13	56	157	5,4	34	49	66	158	628	162	318	1388	1269	212
	2513 - max	14	87	151	10,9	38	69	16	102	808	115	245	3269	1233	553
Magmatite	alle Daten	145	130	150	24,9	87	55	117	188	126	66	240	59	1170	105
	n.d. - 10	81	130	162	25,8	87	58	110	193	122	79	241	3	1156	82
	11 - 25	31	121	146	22,6	71	48	107	183	131	49	242	15	1143	112
	26 - 63	20	140	124	22,6	93	55	123	202	142	46	266	29	1224	124
	64 - 158	9	157	166	35,2	123	44	197	164	111	63	220	102	1261	175
	159 - 398	1													
	399 - 1000	0													
	1001 - 2512	2													
	2513 - max	1													

Tab.7.19: 'Modifizierte Korrelation': Gemittelte Spurenelementgehalte für 14 bzw. 8 Sb-Konzentrationsbereiche. Einteilung der Intervalle nach einem annähernd logarithmischem Maßstab. Auswertungen für alle Daten gemeinsam und getrennt für verschiedene Böden, untergliedert mit Hilfe der Geländevariablen GESTEIN, die die liegende Gesteinseinheit klassifiziert.
Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Pearson-Korrelation, ergeben sich deutliche Verknüpfungen von Sr, Ba, Pb, untergeordnet von Co, Ni, Zn, Rb, Y und Zr mit Sb.
(Alle Konzentrationsangaben in ppm, N = Probenzahl, keine Angaben für Gruppen mit N kleiner 5)

Tab.7.20: Faktorenanalyse i.e.S. (PA2, VARIMAX- und QUARTIMAX-Rotation) und Hauptkomponentenanalyse (PA1, VARIMAX-Rotation) aller Spurenelementanalysen (Probenzahl = 5841). Datentransformation durch geteilte Funktionen (jeweils links) und einfache Logarithmierung (jeweils rechts). Zahl der extrahierten Faktoren nach Kaiser-Kriterium. Faktorladungen über 0,30 sind freigestellt.

Tab.7.21: Hauptkomponentenanalyse (PA1, VARIMAX-Rotation) von allen Daten, Calcare Cavernoso- und Flysch-Böden mit Sb-Werten kleiner/gleich 10 ppm bzw. über 25 ppm. Datentransformation durch geteilte Funktionen. Zahl der extrahierten Faktoren nach Kaiser-Kriterium. Faktorenladungen über 0,30 sind freigestellt. (N = Probenzahl)

Tab.7.22: Faktorenanalyse i.e.S. (PA2, VARIMAX-Rotation) von allen Daten, Calcare Cavernoso- und Flysch-Böden mit Sb-Werten kleiner/gleich 10 ppm bzw. über 25 ppm. Datentransformation durch geteilte Funktionen. Zahl der extrahierten Faktoren nach Kaiser-Kriterium. Faktorenladungen über 0,30 sind freigestellt. (N = Probenzahl)

Tab.7.23: Kommunalitäten und Eigenwerte zu der Hauptkomponentenanalyse (PA1) aller Daten (oben, zugehörige Faktoren siehe Tabelle 7.20. unten rechts, Probenzahl = 5841) und zu der Faktorenanalyse i.e.S. (PA2) aller Calcare Cavernoso-Böden mit Sb-Konzentrationen über 25 ppm (unten, zugehörige Faktoren siehe Tabelle 7.22. Mitte rechts, Probenzahl = 626).
Bei der Hauptkomponentenanalyse werden die Kommunalitäten gleich 1,00 gesetzt, d.h. der Erklärungsanteil der gesamten Varianz beträgt 100%. In der Faktorenanalyse i.e.S. dagegen werden die Kommunalitäten durch ein Iterationsverfahren abgeschätzt; es verbleibt eine unerklärte, merkmalsspezifische Restvarianz.
Gemeinsam für alle Auswertungen fallen vergleichsweise niedrige Eigenwerte der ersten Faktoren und meist niedrige Kommunalitäten auf.
(VA = Variable, COM = Kommunalität, F = Faktor, E-V = Eigenwert, VAR = Varianz, C-VAR = kumulative Varianz)

PA 2 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	.07	.51	.00	-.02	.21
Cr	-.01	.01	.07	.14	.37
Co	-.02	.64	-.10	.01	.11
Ni	.02	.25	-.04	-.10	.50
Cu	-.11	.21	.15	.73	.22
Zn	-.00	.62	.30	.21	-.13
Rb	.44	.05	.06	-.01	-.06
Sr	.34	.09	.33	.19	.01
Y	.14	-.05	.01	.48	-.02
Zr	.83	-.06	.02	.06	.09
Sb	.10	-.09	.33	.03	.05
Ba	.54	-.01	.29	.05	.04
Pb	.11	.16	.76	.04	-.03

PA 2 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4
V	.12	.59	.16	-.14
Cr	.15	.29	-.06	-.24
Co	-.03	.60	.53	-.17
Ni	-.05	.78	.12	.08
Cu	.11	.08	.37	-.12
Zn	.06	.09	.61	.19
Rb	.54	.13	.25	.18
Sr	.31	-.14	.04	-.01
Y	.65	.08	.34	-.10
Zr	.67	.12	-.07	.12
Sb	.17	-.19	-.12	.44
Ba	.46	.06	.00	.18
Pb	.17	.00	.07	.76

PA 2 QUARTIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	.07	.51	.00	-.02	.19
Cr	-.01	.02	.07	.14	.37
Co	-.02	.64	-.10	.01	.09
Ni	.02	.27	-.05	-.10	.49
Cu	-.09	.22	.16	.73	.21
Zn	.01	.61	.31	.21	-.15
Rb	.44	.05	.04	-.01	-.07
Sr	.35	.08	.32	.18	.01
Y	.14	-.05	.01	.47	-.03
Zr	.84	-.05	-.01	.04	.09
Sb	.11	-.09	.33	.02	.06
Ba	.55	-.01	.27	.04	.04
Pb	.13	.15	.76	.03	-.03

PA 2 QUARTIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4
V	.13	.60	-.12	.12
Co	.14	.30	-.23	-.08
Co	-.01	.63	-.15	.50
Ni	-.04	.78	.11	.08
Cu	.12	.10	-.12	.36
Zn	.10	.11	.19	.60
Rb	.56	.13	.16	.22
Sr	.31	-.14	-.03	.03
Y	.66	.10	-.13	.30
Zr	.67	.11	.09	-.11
Sb	.18	-.21	.43	-.11
Ba	.47	.05	.16	-.02
Pb	.21	-.02	.75	.06

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	.09	.69	-.00	-.05	.21
Cr	-.06	-.07	.12	.22	.78
Co	-.04	.77	-.10	.02	.05
Ni	.08	.36	-.10	-.16	.66
Cu	-.14	.24	.19	.74	.18
Zn	-.04	.67	.34	.26	-.20
Rb	.69	.08	-.04	-.01	-.12
Sr	.36	.07	.50	.22	.02
Y	.19	-.11	-.09	.82	-.05
Zr	.83	-.07	.05	.04	.11
Sb	.02	-.18	.67	-.09	.12
Ba	.67	-.01	.35	.02	.03
Pb	.08	.18	.77	.06	-.09

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4
V	.20	.70	-.25	.06
Cr	.29	.24	-.57	-.13
Co	.00	.71	-.14	.44
Ni	.06	.82	-.02	.02
Cu	.08	-.00	-.18	.72
Zn	.04	.23	.32	.70
Rb	.63	.17	.22	.22
Sr	.42	-.42	-.20	.25
Y	.66	.06	-.11	.38
Zr	.78	.03	.04	-.10
Sb	.24	-.22	.58	-.16
Ba	.62	.03	.17	-.06
Pb	.27	.06	.74	-.00

Tabelle 7.20.

ALLE DATEN Sb≤ 10 ppm N = 3045

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
V	.07	.79	-.12	.13	-.04	-.14
Cr	-.03	-.06	.28	.76	-.04	-.09
Co	.01	.87	.11	.06	-.05	.06
Ni	.10	.23	-.13	.78	.11	.16
Cu	-.09	.23	.75	.19	.17	.05
Zn	.01	.64	.42	-.13	.35	.09
Rb	.81	.07	.02	.07	-.05	-.06
Sr	.54	.17	.29	-.23	.12	.14
Y	.26	-.13	.67	-.00	-.21	-.09
Zr	.86	-.11	.00	.04	-.04	.03
Sb	-.00	-.03	-.02	.05	-.03	.96
Ba	.78	.05	.01	.05	.15	-.03
Pb	.10	-.01	-.01	.05	.93	-.03

ALLE DATEN Sb ≥ 26 ppm N = 2152

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	.09	.69	.19	.06	.07
Cr	-.05	.31	-.28	.33	.42
Co	-.08	.53	.43	.02	-.14
Ni	.04	.72	-.08	-.08	-.06
Cu	-.07	.14	.20	.76	.15
Zn	-.06	.23	.81	.17	-.04
Rb	.53	-.20	.28	-.17	-.22
Sr	.40	.01	.20	.25	.48
Y	.11	-.19	-.01	.81	-.15
Zr	.81	.14	-.16	.07	-.01
Sb	.01	-.10	-.01	-.10	.69
Ba	.70	.05	.01	.02	.22
Pb	.16	-.04	.61	.03	.50

CALCARE CAVERNOSO Sb≤ 10 ppm N = 190

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4
V	.16	.81	-.04	.11
Cr	.11	.05	.88	.13
Co	.27	.80	.24	.01
Ni	.07	.19	.91	.10
Cu	.17	.53	.37	.20
Zn	.03	.38	.06	.83
Rb	.78	.41	.09	.00
Sr	.19	-.48	-.34	.18
Y	.73	.31	.09	.09
Zr	.83	-.27	.07	.03
Sb	.17	-.23	.02	.24
Ba	.87	.09	.00	.09
Pb	.04	-.10	.16	.88

CALCARE CAVERNOSO Sb ≥ 26 ppm N = 626

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	.68	.16	.06	.32	.02
Cr	.04	.54	.25	-.02	-.11
Co	.68	.07	-.01	-.22	.01
Ni	.62	-.22	-.07	.27	-.12
Cu	.22	.29	.76	.09	-.04
Zn	.63	.01	.15	-.28	.54
Rb	-.08	-.28	-.07	.16	.76
Sr	-.00	.70	.05	.03	.07
Y	-.15	-.06	.87	.01	-.00
Zr	.10	.01	.14	.73	-.03
Sb	-.02	.52	-.09	.30	-.08
Ba	-.03	.16	-.04	.69	.14
Pb	.07	.52	-.04	.03	.65

FLYSCH Sb ≤10 ppm N = 1232

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	-.08	.81	.00	.13	-.06
Cr	-.09	.02	.41	-.12	-.48
Co	-.03	.85	.19	-.02	.11
Ni	.12	.68	-.08	-.05	-.13
Cu	-.07	.15	.80	.10	-.01
Zn	.00	.49	.41	.51	.11
Rb	.79	.20	.18	-.05	.06
Sr	.83	-.14	-.08	.11	-.03
Y	.36	-.09	.67	-.11	-.02
Zr	.90	.03	.06	-.14	.02
Sb	-.03	-.05	.06	-.06	.87
Ba	.73	-.02	-.01	.29	-.02
Pb	.10	.00	-.07	.91	-.02

FLYSCH Sb≥ 26 ppm N = 450

PA 1 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	-.06	.19	.83	.06	.00
Cr	-.02	.15	-.03	.86	-.11
Co	.01	.05	.87	.06	-.08
Ni	.04	-.17	.42	.51	.19
Cu	-.03	.80	.23	.17	-.02
Zn	-.03	.62	.51	-.19	-.07
Rb	.72	-.07	.07	-.06	.14
Sr	.75	.26	-.10	.00	.05
Y	.23	.67	-.21	.04	-.12
Zr	.85	-.09	-.01	.00	-.09
Sb	.00	.06	-.07	-.03	.94
Ba	.70	.13	-.03	.06	-.09
Pb	.04	.71	.13	-.03	.25

Tabelle 7.21.

ALLE DATEN Sb ≤ 10 ppm N = 3045

PA 2 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
V	.08	.61	-.08	.04	-.00	.06
Cr	-.00	.00	-.02	.38	.21	-.05
Co	-.02	.87	.12	.08	.07	-.07
Ni	.12	.21	-.11	.76	-.03	.06
Cu	-.09	.21	.13	.17	.66	.10
Zn	-.07	.54	.34	-.03	.29	.29
Rb	.80	.10	-.05	-.05	.11	.03
Sr	.34	.08	.72	.01	.07	.02
Y	.24	-.03	-.02	-.08	.42	-.05
Zr	.77	-.11	.27	.06	-.04	-.04
Sb	-.01	-.01	.02	.08	-.01	.01
Ba	.64	.05	.13	.01	.05	.15
Pb	.09	.05	.02	.06	.01	.65

ALLE DATEN Sb ≥ 26 ppm N = 2152

PA 2 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	.12	.06	.05	.56	.09
Cr	-.08	-.02	.19	.14	.17
Co	.25	-.03	.03	.43	-.05
Ni	-.03	-.01	-.03	.47	-.03
Cu	.14	-.09	.70	.16	.18
Zn	.90	.01	.12	.26	.02
Rb	.13	.31	-.09	-.10	-.01
Sr	.10	.27	.18	.04	.42
Y	.02	.07	.55	-.12	-.02
Zr	-.14	.80	.09	.12	.05
Sb	-.07	.01	.02	-.03	.31
Ba	-.02	.44	.03	.04	.29
Pb	.36	.09	.02	.03	.56

CALCARE CAVERNOSO Sb ≤ 10 ppm N = 190

PA 2 VARIAMX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4
V	.14	.69	-.01	.11
Cr	.10	.12	.70	.15
Co	.22	.82	.24	-.00
Ni	.05	.22	.98	.08
Cu	.15	.48	.32	.15
Zn	.04	.35	.07	.81
Rb	.74	.44	.09	-.00
Sr	.13	-.36	-.22	.06
Y	.65	.32	.07	.11
Zr	.79	-.21	.08	.03
Sb	.12	-.10	.00	.11
Ba	.82	.12	.02	.08
Pb	.07	-.09	.17	.75

CALCARE CAVERNOSO Sb ≥ 26 ppm N = 626

PA 2 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	.58	.03	.16	-.03	.33
Cr	.04	.17	.34	-.10	.04
Co	.46	-.00	.05	-.00	-.09
Ni	.40	-.04	-.12	-.04	.20
Cu	.21	.70	.31	-.10	.10
Zn	.74	.15	.06	.57	-.33
Rb	-.02	-.08	-.13	.46	.09
Sr	.02	.06	.48	-.01	.07
Y	-.10	.63	.00	-.02	.01
Zr	.08	.08	.06	.00	.50
Sb	-.02	.00	.32	-.06	.22
Ba	-.01	-.01	.15	.10	.45
Pb	.05	-.04	.55	.50	.05

FLYSCH Sb ≤ 10 ppm N = 1232

PA 2 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	-.14	.72	.02	.09	.09
Cr	-.04	.02	.20	-.04	-.01
Co	-.01	.87	.22	-.09	-.03
Ni	.08	.46	.04	.03	-.01
Cu	-.00	.11	.87	.02	-.03
Zn	-.02	.46	.33	.30	.13
Rb	.55	.17	.06	-.02	.74
Sr	.91	-.09	-.06	.13	-.03
Y	.23	-.05	.36	-.05	.29
Zr	.87	.04	.03	-.13	.23
Sb	-.00	-.02	-.04	-.01	-.01
Ba	.53	.01	-.02	.23	.30
Pb	.09	.08	-.02	.84	-.02

FLYSCH Sb ≥ 26 ppm N = 450

PA 2 VARIMAX-Rotation

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
V	-.07	.74	.04	.17	.15
Cr	-.00	.04	.08	.04	.30
Co	.01	.84	.03	-.04	.18
Ni	.01	.23	-.09	.01	.26
Cu	-.04	.27	.71	.36	.23
Zn	-.02	.48	.29	.43	-.08
Rb	.59	.08	.09	-.13	-.16
Sr	.71	-.10	.06	.31	.01
Y	.20	-.07	.69	.09	-.03
Zr	.82	-.00	.05	-.18	.01
Sb	.00	-.03	.01	.08	-.15
Ba	.58	-.06	.03	.16	.13
Pb	.06	.14	.22	.72	-.07

Tabelle 7.22.

ALLE DATEN PA 1

Vor Faktorenextraktion						Nach Faktorenextraktion	
VA	COM	F	E-V	VAR	C-VAR	VA	COM
V	1.00	1	2.39	18.4	18.4	V	.52
Cr	1.00	2	1.86	14.3	32.7	Cr	.68
Co	1.00	3	1.34	10.3	43.0	Co	.61
Ni	1.00	4	1.19	9.1	52.2	Ni	.60
Cu	1.00	5	1.09	8.4	60.6	Cu	.69
Zn	1.00	6	.87	6.7	67.3	Zn	.68
Rb	1.00	7	.81	6.2	73.5	Rb	.50
Sr	1.00	8	.73	5.6	79.2	Sr	.44
Y	1.00	9	.68	5.3	84.5	Y	.72
Zr	1.00	10	.58	4.4	88.9	Zr	.71
Sb	1.00	11	.54	4.2	93.1	Sb	.50
Ba	1.00	12	.46	3.6	96.6	Ba	.57
Pb	1.00	13	.44	3.4	100.0	Pb	.65

CALCARE CAVERNOSO Sb $\geq$ 26 ppm PA 2

Nach Iteration, vor Faktorenextr.						Nach Faktorenextraktion					
VA	COM	F	E-V	VAR	C-VAR	VA	COM	F	E-V	VAR	C-VAR
V	.26	1	2.20	17.0	17.0	V	.47	1	1.75	36.3	36.3
Cr	.11	2	1.67	12.9	29.8	Cr	.16	2	1.18	24.5	60.8
Co	.20	3	1.40	10.8	40.6	Co	.22	3	.82	16.9	77.7
Ni	.13	4	1.30	10.0	50.6	Ni	.22	4	.70	14.5	92.3
Cu	.35	5	1.09	8.4	59.0	Cu	.65	5	.37	7.7	100.0
Zn	.43	6	.91	7.0	66.0	Zn	1.00				
Rb	.13	7	.87	6.7	72.7	Rb	.24				
Sr	.14	8	.76	5.9	78.6	Sr	.24				
Y	.22	9	.72	5.6	84.1	Y	.40				
Zr	.15	10	.66	5.1	89.2	Zr	.27				
Sb	.15	11	.59	4.5	93.8	Sb	.15				
Ba	.14	12	.47	3.6	97.4	Ba	.24				
Pb	.27	13	.34	2.6	100.0	Pb	.56				

Tabelle 7.23.

8. Interpretation

8.1. Geochemische Dispersion

Als geochemische Dispersion werden Prozesse verstanden, mit deren Hilfe einzelne Atome oder Moleküle in ihrer ursprünglichen Umgebung mobilisiert, einer mobilen Phase transportiert und in anderen Positionen wieder abgesetzt werden.

Unter primärer Dispersion werden die, während der Bildung einer Anomalie, also z.B. einer Lagerstätte, ablaufenden Vorgänge und die daraus resultierenden Elementverteilungsmuster verstanden. Sekundäre Dispersion beschreibt spätere Umlagerungsphänomene, die z.B. im Rahmen der Verwitterung einer Lagerstätte ablaufen.

Rose et al. (1979) unterscheiden zwei Bereiche in denen Dispersionsvorgänge unter verschiedenen Bedingungen ablaufen:

- Tiefliegender Bereich mit vergleichsweise hohen Temperaturen und Drucken, beschränkter Zirkulation von wässrigen Lösungen, reduzierenden Bedingungen durch niedrige Sauerstoffugazitäten. Vulkanische Phänomene und auch Thermalquellen werden ebenfalls diesem Bereich zugerechnet.

- Oberflächenbereich mit Verwitterung, Erosion und Neusedimentation. Hier herrschen niedrige Temperaturen, fast konstant niedriger Druck, weitgehend ungehinderte Zirkulation, oxidierende Bedingungen, hohe Sauerstoff- und CO2-Fugazitäten.

Zwischen den Begriffen primäre Dispersion und tiefliegender Bereich bzw. sekundäre Dispersion und Oberflächenbereich ist eine deutliche Trennung vorzunehmen. Primäre Dispersion ist nicht generell an den tiefliegenden Bereich gebunden, sekundäre Dispersion findet nicht zwangsläufig im Oberflächenbereich statt.

8.1.1. Primäre Dispersion

Erste Untersuchungen über die primäre Dispersion in Sb-Mineralisationen stammen von Limberg (1982). Im Bereich der Sb-Lagerstätte Casal di Pari untersuchte Limberg sowohl Boden-, wie Gesteinsproben. Die festgestellten geochemischen Dispersionseffekte sind in beiden Probenarten qualitativ identisch. C.Müller (1984) führte geochemische Untersuchungen an Bohrkernproben aus dem Toskanischen Basement durch. In hydrothermal alterierten Proben wurden ebenfalls qualitativ gut vergleichbare Effekte der primären Dispersion festgestellt.

In den, im Rahmen der vorliegenden Untersuchung beprobten Böden fehlen Anzeichen auf

- direkter Alteration zuzurechnende, makroskopisch erkennbare Mineralneubildungen (z.B. Gips; einzige Ausnahme ist unter Umständen die rezente Sb-Mineralisation von Casa Bianca, siehe Tabelle 2.2.)

- zersetzende Alterationsvorgänge (wie z.B. in der Lagerstätte Tafone)

- makroskopische sichtbare Vererzungen (nur detritisch in grobklastischen Böden, siehe Abschnitt 8.1.2.)

- für Alterationen typische Bodenverfärbungen primärer Art.

D.h., in den untersuchten Böden konnten, mit einer möglichen Ausnahme, keine Anzeichen primärer Dispersion festgestellt werden. Die generelle Befürchtung italienischer Kollegen, Sb-Anomalien in Böden seien möglicherweise durch primäre Dispersion verursacht und wären somit nicht notwendigerweise mit Sb-Mineralisationen in den liegenden Gesteinsserien verknüpft, erscheint grundlos. Jüngste Prospektionserfolge durch Bodenbeprobungen am Nordende des Tafone-Grabens (Gebiete PELAGONE und PODERI DEL BUFALO; frdl. mdl. Mitt. Dr.W.Münch an Prof. D.Klemm) belegen dies weiterhin. Die geochemischen Effekte der primären und sekundären Dispersion sind jedoch zumindest qualitativ gut vergleichbar.

8.1.2. Sekundäre Dispersion und ihre Abhängigkeit von dokumentierten Geländevariablen

Sekundäre Dispersion im Oberflächenbereich umfaßt die Vorgänge der Verwitterung (physikalisch, chemisch), Erosion, der Mobilisation und des Transportes fast ausschließlich in wässrigen Lösungen, der Wiederausfällung bzw. der Adsorption vorwiegend an Schichtsilikaten und Fe-Mn-Hydroxiden. Die Lösungs-, Transport- und Ausfällungs- bzw. Adsorptionsphänomene werden weitgehend von Eh- und pH- Bedingungen kontrolliert. Beispiele von verschiedenen lokalen, charakteristischen Sb-verteilungsmustern (Gebiete FRASSINE I, CETINE SÜD, Mte. CETONA, PELAGONE) werden in Abbildungen 8.1. und 8.3. gezeigt und diskutiert.

A. Geländemorphologie und Bodennutzung

Zwischen sekundären Dispersionsvorgängen und den, die Geländemorphologie und Bodennutzung beschreibenden Parametern konnten nur mittelbare, jedoch keine direkten Abhängigkeiten festgestellt werden.

B. Organisches Material

Zwischen dem Gehalt an nicht-hunifizierten organischen Substanzen, also z.B. aktiven Pflanzenwurzeln, und den untersuchten Spurenelementen konnte kein ausgeprägter Zusammenhang festgestellt werden (Tabelle 7.12.).

Deutliche positive Abhängigkeit zwischen Humusgehalten und den Elementen Zn, Sr, Sb, Pb, untergeordnet Ba und Zr wurden ermittelt (Tabelle 7.13.) Das reduzierende Milieu im Bereich erhöhter Humusgehalte wird als Fällungskriterium angesehen. Die beobachteten Effekte für Zn, Sb und Pb stimmen mit den in Rose et al. (1979, p25) zusammengestellten Beobachtungen (geringe bis mäßige Mobilität bei oxidierenden Bedingungen im pH-Bereich von 5 - 8, keine Mobilität unter reduzierenden Bedingungen) überein. Besonders für Ba geben Rose et al. dagegen erhöhte Mobilitäten im reduzierenden Bereich an.

C. Farbe

In schwarzen bzw. schwarzbraunen und/oder roten bzw. rotbraunen Böden werden mit Ausnahme von Cu für alle untersuchten Spurenelemente deutliche Anreicherungen beobachtet (Tabelle 7.10.). Es besteht dagegen keine deutliche Abhängigkeit zwischen Bodenfarbe und Haupt- und Nebenelementzusammensetzung (auch Fe; Tabelle 7.9.).

Die Anreicherung in dunklen Böden wird im wesentlichen auf erhöhte Humusgehalte zurückgeführt. Die erhöhten Konzentrationswerte vor allem in rötlichen Calcare Cavernoso-Böden korrelieren nicht mit erhöhten Fe-Konzentrationen. D.h., erhöhte Gehalte an, die rötlichen Bodenfärbungen verursachenden, Fe-Hydroxiden werden weitgehend durch Umbau von vorhandenen Fe-Gehalten in Fe-Hydroxide verursacht. Die parallel festzustellenden Spurenelementanreicherungen können erklärt werden durch

- verstärkte Adsorption an relativ häufigeren Fe-Hydroxiden und/oder

- parallel verlaufende Anreicherung der Spurenelemente in den liegenden Serien im Rahmen der primären Dispersion und gleichzeitige Alteration dieser Serien in einer, die spätere Bildung von Fe-Hydroxiden begünstigenden Weise.

D. Bodenfeuchtigkeit

Stark wechselnde Einflüße der Bodenfeuchtigkeit auf die Konzentration von Spurenelementen wurde festgestellt (Tabelle 7.11. und Abbildung 7.1.). Während in Calcare Cavernoso-Böden mit Ausnahme von Zr und Y keine Abhängigkeiten beobachtet werden konnten, zeigen die Flysch-Böden mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit deutliche Abreicherungen von Zn, Rb, Sr, Y, Zr,

Sb und Pb. Bei dem Vergleich trockener und gut durchfeuchteter Flysch-Böden ergibt sich bei Antimon eine Abreicherung um den Faktor 7.

Ein Beispiel aus der praktischen Beprobung bildet das Gebiet FRASSINE I (Abbildung 8.1.). Hier wurden in einer ersten Beprobung (FRASSINE I) deutliche Sb-Anomalien in Flyschsedimenten festgestellt, die auf eine Sb-Mineralisation vermutlich in Calcare Cavernoso im Liegenden geringmächtiger Flyschserien hindeuten. Bei einer folgenden Detailbeprobung (FRASSINE SPEZIAL) konnten diese Anomalien nicht verifiziert werden (Tabelle 8.1.). Die Auswertung der Geländevariablen ergab bei der Beprobung FRASSINE SPEZIAL verglichen mit der ersten Beprobung von FRASSINE I höhere Bodenfeuchtigkeit in den Flyschböden.

Röntgendiffraktometeruntersuchungen an Calcare Cavernoso-Böden (3 Proben) und Flysch-Böden (4 Proben) aus FRASSINE I ergaben (Tabelle 8.2.):

- Schichtsilikatzusammensetzung der Flysch-Böden (gemittelt): Illit, Chlorit, Smectit im Verhältnis 76 : 5 : 19

- Schichtsilikatzusammensetzung der Calcare Cavernoso-Böden (gemittelt): Illit, Kaolinit im Verhältnis 85 : 15

Zusätzlich liegt der mengenmäßige Anteil an Schichtsilikaten in den Flysch-Böden deutlich über dem der Calcare Cavernoso-Böden. D.h., die untersuchten Flysch-Böden zeichnen sich durch deutlich höhere Kationenaustauskapazitäten aus (Tabelle 8.2.).

Dies allein erklärt jedoch noch nicht die beobachteten Effekte. Mögliche weitere Ursachen sind:

- Unterschiedliches Vorkommen von Sb in Flysch- und Calcare Cavernoso-Böden: Adsorptive Bindung an Tonminerale in den Flysch-Böden; in Calcare Cavernoso-Böden dagegen auch Vorliegen von Sb in Sb-Oxid und -Hydroxid Verbindungen (z.B. Cervantit und Stibiconit). In regenreichen Perioden wird bevorzugt adsorptiv gebundenes Sb mobilisiert und ausgewaschen (siehe auch Folgeabschnitt E). Dies erklärt nicht das zu Sb analoge Verhalten weiterer Spurenelemente, wie z.B. Sr.

- Statistisch höhere Humus-Gehalte in Calcare Cavernoso-Böden im Vergleich zu den Flysch-Böden verhindern weitgehend die Auswaschung besonders von Sr, Sb und Pb.

- Schnellere Neutralisierung saurer Oberflächenwässer auf Karbonat-Böden und dadurch geringerer Austausch von H+ gegen adsorptiv gebundene Spurenelemente, z.B. Sb.

Keines der Lösungsmodelle allein kann das Ausmaß der beobachteten Effekte verständlich machen. Eine befriedigende Erklärung für die differierenden Beprobungsergebnisse kann nicht gegeben werden. Nur ein Zusammenwirken mehrerer Ursachen vermutlich, kann die unterschiedlichen Ergebnisse verursachen.

Bei einer Quantifizierung der beobachteten, in ihrer Tragweite für die Sb-Prospektion nicht zu unterschätzenden, Effekte und ihrer Ursachen ist ein rechnerischer Ausgleich zur homogenen Bewertung von Prospektionsergebnissen zu empfehlen.

E. Korngröße und liegendes Material

Deutlich erhöhte Gehalte von Sb und Pb werden beobachtet in

- Proben aus grobklastischem Material und/oder bei grobklastischem Material oder Anstehendem direkt im Liegenden der Probe,

- Proben mit hohem Anteil an feinklastischem Material in der Probe und/oder im Liegenden der Probe.

Deutlich unterdurchschnittliche Konzentrationswerte von praktisch allen Spurenelementen werden in Sand-reichen Proben oder bei Sand-reichen Böden im Liegenden der Probe beobachtet Tabellen 7.13. und 7.14., Abbildung 7.2.).

Diese Beobachtungen werden erklärt durch:

- Primäre Mineralisationsgehalte in grobklastischen Proben bzw. grobklastischem Material oder Anstehendem im Liegenden der Probe. Verwitterung von Antimonit in vorwiegend Antimonocker (Cervantit, Stibiconit), jedoch nur untergeordnet Lösung und Transport von Sb und Begleitelementen.

- Mit abnehmender Korngröße bzw. zunehmender Verwitterung gehen primäre Sb-Gehalte zunehmend in Lösung und werden abtransportiert. In Sand-reichen Bodenproben oder Sand-reichem Material im Liegenden der Proben werden deutlich unterdurchschnittliche Konzentrationen von Sb und Begleitelementen beobachtet.

- Durch Adsorption von transportierten Schwermetallen an Tonminerale wird in feinklastischen Proben wiederum eine Anreicherung von Sb und Begleitelementen registriert.

Bei detaillierten Auswertungen einzelner Probengitter bieten diese Parameter die Möglichkeit zur Unterscheidung von

- Anomalien, die auf Mineralisationen direkt im Anstehenden hinweisen (detritische primäre Metallinhalte, kein Transport)

- Anomalien, die entweder lateral transportiert sind oder auf Mineralisationen im tieferen Untergrund hinweisen.

In lokalen Elementverteilungskarten können die beiden Typen von Anomalien mit Hilfe von Geländeparametern gekennzeichnet werden und geben so wichtige Hinweise zur Interpretation von positiven Anomalien unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten.

8.2. Vergleich der Spurenelementkonzentrationen mit Literaturdaten

Tabelle 8.3. und Abbildung 8.2. gibt eine Gegenüberstellung von Literaturdaten von Magmatiten, Sedimenten und Böden mit den Spurenelementdaten der südlichen Toskana. Für die toskanischen Böden sind arithmetische Mittelwerte sowohl für alle Proben, wie für Proben mit Sb-Gehalten kleiner/gleich 10ppm angegeben. Diese Proben mit sehr niedrigen Sb-Konzentrationen werden als die Teilmenge angesehen, deren Zusammensetzung bestmöglich den Background-Chemismus beschreibt. Zusätzlich sind die Werte nach verschiedenen unterlagernden Gesteinsserien aufgegliedert.

Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten von Böden ist gut. Auf die allgemein beobachtete Anreicherung von Sb in Böden gegenüber Gesteinen in nicht mineralisierten Gebieten macht bereits Wedepohl (1969-1978) aufmerksam. Deutlich erhöhte Spurenelementgehalte zeigen bereits die 'Background-Werte' der beprobten Magmatit-Böden. Bemerkenswert sind weiter die, im Vergleich zum Durchschnitt aller Proben, erhöhten Ba- und Pb-'Background-Konzentrationen' in Böden von Präverrucano-Gesteinen.

8.3. Elementkorrelationen - Pfadfinderelemente

Aus den verschiedenen durchgeführten statistischen Auswertungen in Kapitel 7 (Korrelationen, Clusteranalyse, Faktorenanalyse) ergibt sich für Sb einheitlich

- deutlich positive Korrelation mit Sr, Ba und Pb,
- schwächer ausgeprägte positive Korrelation mit Zn, Rb, Y und Zr,
- geringe negative Korrelation mit Co und Ni.

Bemerkenswert ist das vollständige Fehlen von Verknüpfungen zwischen Sb und Cu. Zwischen den Haupt- und Nebenelementen und und Sb wird (auch für Fe-Sb) keine Korrelation beobachtet.

Die Ergebnisse der Faktorenauswertungen und der Clusteranalyse für Variable zeigen für Böden, die nicht von der sekundären Dispersion erfaßt wurden (Sb kleiner/gleich 10ppm), also den Background-Chemismus wiederspiegeln, folgende Spurenelementverknüpfungen:

- Rb, Sr, Y, Zr, Ba
- V, Co, Ni, Zn
- Cu, Zn, Y

- Cr, Ni

- Pb, Zn

Ni, Zn und Y werden in verschiedenen Faktorenkombinationen beobachtet. Die hier gefundenen Elementverknüpfungen entsprechen weitgehend dem 'standardmäßigem' geochemischen Verhalten. Mit zunehmendem Einfluß der sekundären Dispersion werden im wesentlichen durch Zufuhr zusätzlicher Spurenelementgehalte die, im Backgroundbereich vorhandenen, Korrelationen abgebaut (siehe auch Abbildung 7.3.). An ihrer Stelle werden neue Spurenelementverknüpfungen beobachtet. Die Auswertung nur der, von der sekundären Dispersion erfaßten Proben (Sb größer 25 ppm) zeigt u.a. die Elementkombination

Zn, Sr, Sb, Ba, Pb.

Dieser Faktor wird als die sekundäre Dispersion beschreibend interpretiert. Werden nur Proben des Hauptträgergesteins der Antimon-Mineralisationen und am stärksten von der hydrothermalen Alteration beeinflußten Calcare Cavernoso (Sb größer 25 ppm) ausgewertet, wird eine Trennung in zwei (drei?) Elementkombinationen beobachtet, die ebenfalls als die sekundäre Dispersion beschreibend interpretiert werden:

- Sb, Ba (untergeordnet mit Zr)

- Sr, Sb, Pb

- Zn, Rb, Pb (?)

Abbildung 8.3. zeigt die lokale Verteilung von, die sekundäre Dispersion beschreibenden Faktoren am Beispiel des Probengebietes PELAGONE. Die so mögliche gemeinsame Darstellung aller, an der sekundären Dispersion, und damit letzendlich an der hydrothermalen Alteration und Mineralisation der liegenden Serien beteiligten Elemente, gibt eine wichtige Hilfestellung bei der Beurteilung von Anomalien unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Darüberhinaus ergeben sich einfache Möglichkeiten zur Simulation von Sb-Anomalien mit Hilfe korrelierter Elemente, die je nach Laborausrüstung (z.B. bei Verwendung von AAS-Analytik) einfacher als Sb analysierbar sind.

Als Pfadfinderelemente für Sb sind nach den vorliegenden Ergebnissen in Reihenfolge ihrer Bedeutung

Sb, Pb, Sr und deutlich untergeordnet Ba

zu nennen. Die übrigen Elemente sind zu undeutlich mit den Sb-Gehalten in Böden und bekannten Sb-Mineralisationen korreliert.

8.4. Zonierung - Mobilität

Die Ergebnisse der 'modifizierten Korrelation' (Tabelle 7.19., Abbildungen 7.4. - 7.12.) zeigen positive Korrelation von Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ba und Pb mit Sb. Drei verschiedene Typen positiver Korrelation können unterschieden werden:

- Positive Korrelation über den gesamten Sb-Konzentrationsbereich: Pb.

- Keine Korrelation bei niedrigen Sb-Gehalten, positive Korrelation bei mittleren und hohen Sb-Gehalten zeigen Sr und Rb.

- Positive Korrelation bei niedrigen und mittleren Sb-Gehalten, negative Korrelation bei hohen Sb-Konzentrationen zeigen Zn, Y, Zr und Ba.

Unter der Voraussetzung, daß das Zentrum einer Sb-Anomalie hohe, die Randbereiche niedrige Sb-Konzentrationswerte aufweisen, sind die obengenannten Phänomene als Ausdruck einer 'idealen Zonierung' zu interpretieren. Vom Zentrum einer Anomalie zu den Randbereichen ergibt sich folgende Reihung:

Zentrum - (Sr, Rb) - (Sb, Pb) - (Zr, Y, Ba, Zn) - Randbereich

Die Reihung innerhalb der Klammern kann nicht eindeutig festgelegt werden. Dieser theoretische Idealfall einer Zonierung dieser Elemente in genannter Reihenfolge ist aufgrund kleinräumiger Geologie und lebhafter Tektonik in den beprobten Gebieten nicht eindeutig nachvollziehbar.

Diese Zonierung ist entweder Ausdruck

- der Spurenelementverteilung in den liegenden Gesteinserien, und somit Ausdruck verschiedener Mobilitäten im Rahmen der primären Dispersion. Dieses primäre Verteilungsmuster wird dann in den Böden durchgepaust.

- unterschiedlicher Mobiltäten bei der sekundären Dispersion in den Böden.

In Abbildung 8.4. sind die Mobilitäten im Oberflächenbereich als Funktion von Ionenradius und Valenz aufgetragen. Die Mobilität von Zr und Y im Oberflächenbereich ist nach dieser Klassifikation als gering einzustufen. Dies ist als Hinweis auf den Einfluß primärer Dispersionsvorgänge, die im Boden durchgepaust werden, zu werten. D.h. die Spurenelementkonzentrationen in den beprobten Residualböden sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Überlagerung von sekundärer Dispersion mit reliktischen Erscheinungen der primären Dispersion zurückzuführen.

8.5. Gliederung der Beprobungsgebiete

8.5.1. Regionale Gliederung

Abbildung 8.5. zeigt die regionale Verteilung der arithmetischen Pb-Mittelwerte der 47 Beprobungsgebiete. Eine deutliche Gliederung in Bereiche mit mittleren und hohen (WSW-Teil des Arbeitsgebietes) und niedrigen (ENE-Teil und ganz im Süden) Pb-Gehalten ist zu beobachten. Diese Beobachtung ist unabhängig von den jeweiligen Sb-Mittelwerten.

In Abbildung 8.6. ist der Abstand der Beprobungsgebiete von der 140 streichenden Linie O-O (Abbildung 8.5.) gegen die gebietsbezogenen Mittelwerte der Spurenelemente Sb, Pb, Ba, Zn und Sr aufgetragen:

- Einheitlich ergeben sich bei allen aufgetragenen Elementen sehr hohe Werte nur im WSW-Teil des Arbeitsgebietes.

- Vor allem Pb und untergeordnet auch Ba zeigen im WSW-Teil stark schwankende, im Durchschnitt erhöhte Gehalte. ENE der Trennungslinie werden 'gleichmäßig' niedrige Gehalte beobachtet. Das Verhalten von Pb und Ba ist dabei nicht streng kongruent (siehe Trennungslinie). Sb, Zn und Sr folgen diesem Trend nicht.

Das Ergebnis der Clusteranalyse der Elemente Sr, Ba, Pb ist in Abbildung 8.7. regional dargestellt (siehe auch Abbildung 7.14.). Die Gliederung der Beprobungsgebiete in einen ENE- und WSW-Teil ist sehr deutlich ausgeprägt. Zur Verteilung von Sr, Ba und Pb im Dreiechsdiagramm siehe Abbildung 7.14.A.

Die regionale Anordnung der Gruppenzuordnung der Clusteranalyse von Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, Pb in Abbildung 8.8. (siehe auch Abbildung 7.16.) zeigt ebenfalls die Aufteilung in eine WSW- und ENE-Zone. Der Übergangsbereich ist hier allerdings fließender ausgebildet.

Die beobachtete regionale Gliederung in eine ENE- und WSW-Gruppe, die im wesentlichen auf unterschiedlichen Pb- und Ba-, nicht jedoch Sb-Konzentrationen beruht, kann interpretiert werden durch:

- Primär unterschiedliche Metallinhalte in den Liefergesteinen aus denen die Metalle mobilisiert und in hydrothermalen Lösungen abtransportiert werden. In erster Linie kommen paläozoische, besonders präsudetische Abfolgen in Frage. In einer sehr weitgehenden Interpretation wäre der Grenzbereich in Abbildung 8.5.-8.8. als Trennungslinie verschieden mineralisierter paläozoischer Sedimentationsbecken oder als hervorragende Struktur der variszischen Orogenese aufzufassen.

- Regional-zeitlich dynamisch fortschreitende Lagerstättenbildung im Sinne von Wagner (1980). Siehe auch Abschnitt 9 und Abbildung 9.1. Nach diesem, in der vorliegenden Arbeit ergänztem Modell würden die erhöhten Pb-Gehalte ein tiefer-

liegendes Mineralisationsniveau andeuten. Die gleichzeitig mit Pb erhöhten Ba-Konzentrationen scheinen dieser Interpretation zu widersprechen.

- Doppelkruste am W-Rand der Toskana. Refraktionsseismische Untersuchungen ergaben die Existenz einer Doppelkruste unter Elba und dem W-Rand der Toskana (Letz et al. 1978). Dies wird als 'Subduktion' von Krustenmaterial des korsisch-sardischen Blocks unter die Adriatische Kruste interpretiert (Giese et al. 1978 A, Reutter et al. 1978 B, Reutter et al. 1980). Das östliche Ende der 'subduzierten' korsisch-sardischen Kruste ist nicht bekannt. Giese et al. (1978 A) geben als Mindesterstreckung den W-Rand der Toskana an (siehe auch Abbildung 8.9. und 9.2.). D.h., die Lagerstättenhäufung im westlichen Teil der Toskana (Massive Pyritlagerstätten und Pb-Zn-Cu-Mineralisationen in den Colline Metallifere, Sb im Tafone Bezirk, verschiedene Sb-Pb-Zn-Cu-Fe-Mineralisationen in den Apuaner Alpen) wäre somit als Folge der anomalen krustentektonischen Situation aufzufassen.

Die drei Interpretationsmöglichkeiten der beobachteten regionalen Gliederung der Beprobungsgebiete können hier nur vorgestellt werden; eine Entscheidung für das eine oder andere Modell ist bei heutigem Kenntnisstand nicht möglich.

8.5.2. Wirtschaftliche Gliederung

Eine Gliederung der 47 Beprobungsgebiete unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist in erster Linie mit Hilfe der Sb-Konzentrationen vorzunehmen. Als zusätzliche Hilfe, vor allem bei der Bewertung von Gebieten mit mittleren Sb-Konzentrationen, stellt die Clusteranalyse von Sb/Sr, Sb/Ba und Sb/Pb, also den Verhältnissen von Sb zu den am besten korrelierten Elementen dar (siehe auch Abschnitt 7.3.4.2. und Abbildung 7.17.). Beide Gruppierungsversuche sind in Abbildung 8.10. gemeinsam dargestellt. Eine regionale Gliederung ist hier nicht eindeutig feststellbar. Eine Häufung hoch indizierter Gebiete tritt im Tafone Bezirk auf. Die östlichsten Beprobungsgebiete auf dem Rücken von Montepulciano - Mte. Cetona scheinen nicht mineralisiert zu sein. Die beobachtete regionale Gliederung (Abschnitt 8.5.1.) zeigt jedoch keinen Einfluß auf die Klassifizierung möglicher wirtschaftlicher Erfolgschancen.

8.6. Lagerstättenkundliche Schlußfolgerungen

A. Antimon- und Mischsulfidvererzungen

Die ersten Arbeiten, die sich u.a. mit der primären Dispersion in Sb-Mineralisationen (Limberg 1982) und in mineralisierten Basement-Serien (C.Müller 1983) befassen, zeigen, daß sich die Ergebnisse der bodengeochemischen Untersuchungen über Sb-höffigen Gebieten auf die primäre Dispersion der Sb-Mineralsatio-

nen zumindest qualitativ extrapolieren lassen.

Die Ergebnisse der regionalen Gliederung der bodengeochemischen Daten zeigen eine deutliche zweigeteilte Anordnung (siehe Abbildungen 8.5. bis 8.8.) in eine WSW- und ENE-Gruppe. Zusätzlich sind einige Sonderfälle zu beobachten, die vorwiegend im Grenzbereich dieser Gruppen auftreten. Besonders diese Sonderfälle, aber auch die WSW-Gruppe zeigen einen deutlichen Bezug zu den meist gangförmigen Pb-Zn-Cu-Mischsulfidmineralisationen. Besonders deutlich wird dies in den Gebieten LA CAMPIGLIOLA (Nr.11, siehe auch Kapitel 2), MASSA MARITTIMA (Nr. 34) und Monterotondo (Nr.31). Die bodengeochemischen Daten zeigen eine deutliche Verknüpfung von Sb mit Pb, untergeordnet Zn, nicht mit Cu. Der akzessorische Mineralbestand in den Sb-Lagerstätten (siehe Kapitel 2) weist ebenfalls auf Verbindungen zwischen Mischsulfid- und Sb-Mineralisationen hin.

Neben der bekannten und oft publizierten Assoziation zwischen den Hg- und Sb-Vorkommen, ist aus vorliegenden Ergebnissen ein ebensolcher der Sb- zu den Mischsulfidmineralisationen zu fordern. Abbildung 8.11. veranschaulicht dies schematisch. Die weitgehend fehlende Assoziation von Sb und Cu wird durch die, bereits innerhalb der Mischsulfidmineralisationen (z.B. Fenice Capanne) beobachtete Zonierung in Cu- und Pb-Zn-betonte Mineralisationen zwanglos erklärt.

B. Sb-Typvererzungen

Die Ergebnisse der Dokumentation (Kapitel 2) zeigen eine deutliche Trennung der Sb-Mineralisationen sowohl untereinander, als auch von den Hg-Vererzungen durch verschiedene Alteration der Nebengesteine:

- Silifizierung (z.B. Zolfiere) ist gekennzeichnet durch metasomatischen Ersatz von Ca und Mg durch Si unter weitgehender Erhaltung der Strukturen. D.h. es findet ein Stoffaustausch statt. Hydrothermale Lösungen geben Si ab, nehmen Ca und Mg auf.

- Rekristallisation der karbonatischen Trägergesteine ist gekennzeichnet durch feinkörnige bis grobspätige Calzit-Neukristallisationen. Zusätzlich werden umfangreiche Gipsbildungen (z.B. in Montauto) beobachtet. Ob die Calzit- und Gips-Neubildungen lediglich auf Umlagerung, in den Trägergesteinen vorhandener Ca- und S-Gehalte und/oder auf hydrothermale Stoffzufuhr zurüchzuführen sind ist unklar.

- Zersetzung der Trägergesteine und hangender impermeabler Serien (z.B. Selvena), charakterisiert durch Vergrusung und weitgehende Auflösung des Kornverbandes. Nur beschränkte Zufuhr von z.B. Si findet statt. Geringe Gipsbildung wird relativ häufig beobachtet.

Diese verschiedenen Alterationsformen zeigen keine eindeutige regionale Zonierung. Zu beobachten ist lediglich, daß zersetzende Alterationen in den westlichen Sb-Vorkommen weitgehend unbekannt sind. Die unterschiedlichen Alterationsformen haben keinen direkten Zusammenhang mit dem Ausmaß der Vererzung, mit einiger Sicherheit jedoch mit der Art der Vererzung:

- Silifizierung: Sb-Mineralisationen, wenig Hg, relativ große Ähnlichkeit zu den Mischsulfidvererzungen. Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Quarz von Dessau (1972 A, 1977) und Prof. J. Sharp (vorläufige Untersuchungen, frdl. mdl. Mitt. 1983) ergaben hohe Homogenisierungstemperaturen (bis über 300 C in Zolfiere.

- Calzit-Bildungen: Sb-Mineralisationen, wenig Hg. Geringe Ähnlichkeit zu den Mischsulfid-Vererzungen. Vorläufige Fluid Inclusion Untersuchungen an Calzit deuten auf niedrige Homogenisierungstemperaturen hin (unter 100 C in Montauto, frdl. mdl. Mitt. Prof. J. Sharp 1983).

- Zersetzung: Sb-Mineralisationen mit viel Hg, Hg-Sb- und Hg-Vererzungen (z.B. Selvena). Keine Homogenisierungstemperaturen bekannt.

Dies führt zur Definition von drei Sb-Vererzungstypen in der südlichen Toskana:

- Typ 1: Sb mit wenig Hg; Alteration vorwiegend Silifizierung; relativ deutlicher Zusammenhang zu den Mischsulfidvorkommen: Relativ hohe Bildungstemperaturen, relativ reduzierende Bildungsbedingungen, tiefliegende Mineralisationen aus relativ sauren wässrigen hydrothermalen Lösungen werden angenommen.

- Typ 2: Sb mit wenig Hg; Alteration vorwiegend Calzit- und Gipsbildung (+Baryt?); keine Ähnlichkeit zu Mischsulfidvorkommen: Vermutlich relativ niedrige Bildungstemperaturen, relativ oxidierende Bildungsbedingungen, oberflächennahe Mineralisationen aus relativ neutralen wässrigen hydrothermalen Lösungen.

- Typ 3: Sb mit viel Hg, Sb-Hg-Mineralisationen; keine Ähnlichkeit zu den Mischsulfidvorkommen; keine kontemporäre Bildung der Sb- und Hg-Erze; Alteration vorwiegend Zersetzung und Vergrusung (spätere Gipsbildung): Bildung vermutlich durch wässrige hydrothermale Lösungen mit koexistierender Dampfphase im Sinne der Arbeiten Whites (White et al. 1971, White 1981). Zu den Hg-Vorkommen am Mte. Amiata siehe auch Schröcke (1972, 1973) und Neumann (1979).

Abbildung 8.12. veranschaulicht die drei Typvererzungen schematisch und gibt den Versuch einer qualitativen Zuordnung einzelner Vorkommen.

C. Fällungsbedingungen

Fällungsbedingungen für Sb aus wässrigen hydrothermalen Lösungen können einzeln oder in Kombinationen sein:

- Temperaturerniedrigung: Nach einem Temperaturverteilungsmodell von Sharp et al. (1982) erscheint die Fällung möglich (a) oberflächennah durch Mischung mit Grundwässern bei Temperaturen von 100 C und weniger, (b) in größeren Tiefen bei höheren Temperaturen durch die Geometrie der permeablen Speichergesteine.

- Mischung der hydrothermalen Lösungen mit niedrig salinaren, relativ tieftemperierten Grundwässern. Dies ist besonders in der Umgebung von Ausstrichgebieten permeabler Trägergetseine zu erwarten.

- Verschiebung der chemischen Zusammensetzung, der Eh- und pH-Bedingungen durch Reaktion der hydrothermalen Lösungen mit dem Nebengestein. Wichtig sind vor allem Veränderungen Eh und pH (z.B. durch Neutralisierungsreaktionen mit Karbonaten). Die Beobachtung von Dessau et al. (1972), daß ein durch Präverrucano, Verrucano und Calcare Cavernoso verlaufender Quarzgang in und nur in Calcare Cavernoso akzessorische Antimonit-Mineralisationen zeigt, kann als Hinweis auf derartige Fällungsmechanismen gelten. Dagegen spricht, daß die Sb-Mineralisationen gewöhnlich im Top-Bereich, nicht aber an der Basis des Calcare Cavernoso positioniert sind. Durch die beobachtete intensive Silifizierung des Calcare Cavernoso entlang von Störungsbahnen könnten allerdings Versiegelungseffekte auftreten, die nur geringe Reaktionen der hydrothermalen Lösungen mit dem Nebengestein zulassen. Erst im Top-Bereich der, von impermeablen Serien überdeckten, permeablen Trägergesteine werden die aufsteigenden hydrothermalen Lösungen zu einem intensiveren, da weiter verbreiteten Kontakt mit dem Nebengestein gezwungen, der dann auch Reaktionen mit dem Nebengestein (Neutralisierung und Silifizierung) in größerem Umfang erlaubt.

- Zufuhr von zusätzlichem Sulfid-Schwefel: Dies ist möglich durch (a) bakterielle oder (b) anorganische Reduktion von Sulfat- zu Sulfidschwefel. (a) ist nur im Temperaturbereich von unter 100-110 C möglich und kann somit nur in tieftemperierten Sb-Mineralisationen (z.B. Montauto) als potentieller Fällungsmechanismus ausschlaggebend sein. (b) ist erst bei hohen Temperaturen (über 250 C nach Malinin et al. 1969) möglich und kommt somit nur für sehr hochtemperierte Sb-Vorkommen (z.B. Zolfiere) in Frage.

  Gegen diesen Mechanismus spricht (1) das weitgehende Fehlen von ausreichenden Sulfatmengen in den Trägergesteinen mit Ausnahme des Calcare Cavernoso und (2) der oft geforderte Transport von Sb als Sulfid-Komplex in Na2S-haltigen Lösungen (Ausführliche Diskussion siehe Neumann 1979).

Verbleibende plausible Fällungsmechanismen für Sb sind

- Temperaturerniedrigung,

- Mischung mit Grundwässern und

- Neutralisierungsreaktionen mit dem Nebengestein.

Aufgrund der postulierten verschiedenen Sb-Typvererzungen sind ebenso verschiedene Fällungsmechanismen für Sb anzunehmen:

- Für die vermutlich höhertemperierten und tieferliegenden, durch Silifizierung gekennzeichneten Mineralisationen (Typ 1) sind Temperaturerniedrigung und Reaktion der erzführenden Lösungen mit dem Nebengestein zu nennen.

- Das entscheidende Fällungskriterium für niedrig temperierte, oberflächennahe, durch Calzit- und Gipsbildung charakterisierte Vererzungen (Typ 2) wird in der Mischung der erzführenden Lösungen mit niedrig-salinaren und tieftemperierten Wässern aus dem Grundwasserkreislauf gesehen.

Für die Absatzbedingungen der Sb-Mineralisationen, die dem Typ 3 nahestehen, können keine Angaben gemacht werden. Hier fehlen detaillierte Untersuchungen zur Vererzungsgeschichte und Nebengesteinsalteration.

Eine genauere Quantifizierung der, in Abschnitt 8.6. genannten Bildungsparameter der einzelnen Vererzungstypen ist eines der vordringlichen Ziele weiterer lagerstättenkundlicher Arbeiten über die Antimon-Mineralisationen in der südlichen Toskana.

Abb.8.1.A: Sb-Verteilung im Beprobungsgebiet FRASSINE I (Nr. 5). Probengitter am Rand angegeben. Geologische Karte vereinfacht und z.T. ergänzt nach SAMIM (1982).
Das Beprobungsgebiet ist durch mehrere subparallele WNW-ESE verlaufende Störungen, die zu einer kleinräumigen Hochstruktur von Calcare Cavernoso und anderen Serien der Toskaniden führen (vergleiche Abbildung 2.1.), charakterisiert. Die Sb-Anomalien sind (a) an Calcare Cavernoso und Calcari neri stratificati, also karbonatisch ausgebildete Serien der Toskaniden, und (b) an Flysch-Abfolgen und neoautochthone Sedimente gebunden. Letztere Anomalien werden als Hinweis auf Vererzungen in Gesteinen der Toskaniden im Liegenden vermutlich nur geringmächtiger Flysche und neoautochthoner Sedimente interpretiert. Erste geophysikalische Untersuchungen (VLF-R, Gleichstromgeoelektrik, IP) scheinen dies zu bestätigen (Klemm et al. 1982). In einer, in diesem Bereich (gestricheltes Feld) angesetzten Detailbeprobung (FRASSINE SPEZIAL, Nr.5A) konnten die Anomalien der ersten Beprobung nicht verifiziert werden.

Abb.8.1.B: Sb-Verteilung im Beprobungsgebiet CETINE SÜD(Nr.3). Probengitter am Rand angegeben. Geologie: Vergößerte 1:100.000 Karte des Servizio Geologico d'Italia, Blatt 120 (1968 A).
Entlang einer NW-SE verlaufenden bekannten Störung wird eine Hochstruktur von Calcare Cavernoso und Verrucano beobachtet (vergleiche Abbildung 2.1.). Ein offengelassener Antimonit-Tagebau liegt in den aufgeschlossenen Calcare Cavernoso-Bereichen. Anomalien treten in den alten Grubenbereichen, aber auch SW der bekannten Störung in Flyschböden auf. Aufgrund morphologischer Verhältnisse erscheint eine Kontamination sehr unwahrscheinlich. Das abrupte Ende der Anomalien im Flysch entlang einer, zu der bekannten Störung parallelen Linie führt zur Postulation einer weiteren Störung (gestrichelte Linie). Zwischen der bekannten und der hypothetischen Störung erscheinen Sb-Mineralisationen in Calcare Cavernoso, bedeckt lediglich durch geringmächtige Flysch-Sedimente, als plausible Erklärung. D.h., die bekannten Vererzungen setzen sich möglicherweise nach SW fort.

Abb.8.1.C: Sb-Verteilung im Beprobungsgebiet CAPPUCCINI (Nr. 29). Gitter am Rand angegeben. Geologie: Vergrößerte 1:100.000 Karte des Servizio Geologico d'Italia, Blatt 121 (1968 B).
Das Beprobungsgebiet liegt an einer Horst-artigen Heraushebung von Gesteinen der Toskaniden auf dem Rücken von Montepulciano-Mte.Cetona. Trotz geeigneter Rahmenbedingungen (permeable Trägergesteine, impermeable Deckschichten, lebhafte Bruchtektonik, Thermalquellen in der Umgebung) werden Sb-Konzentrationen nur im Backgroundbereich beobachtet. Das Beprobungsgebiet Mte. CETONA (Nr.30) in analoger Position auf dem Rücken von Montepulciano zeigt ebenfalls keine Sb-Anomalien.

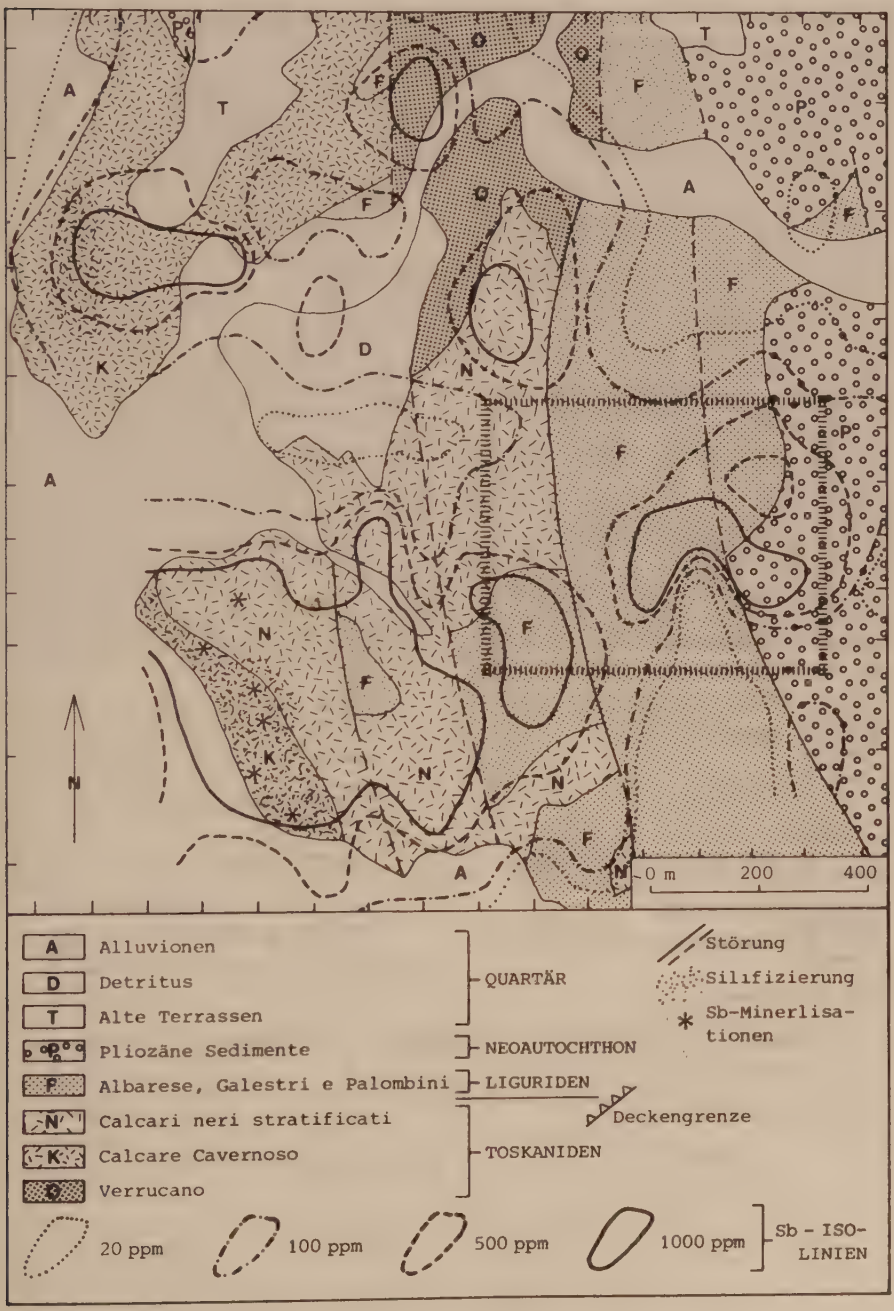


Abbildung 8.1.A.

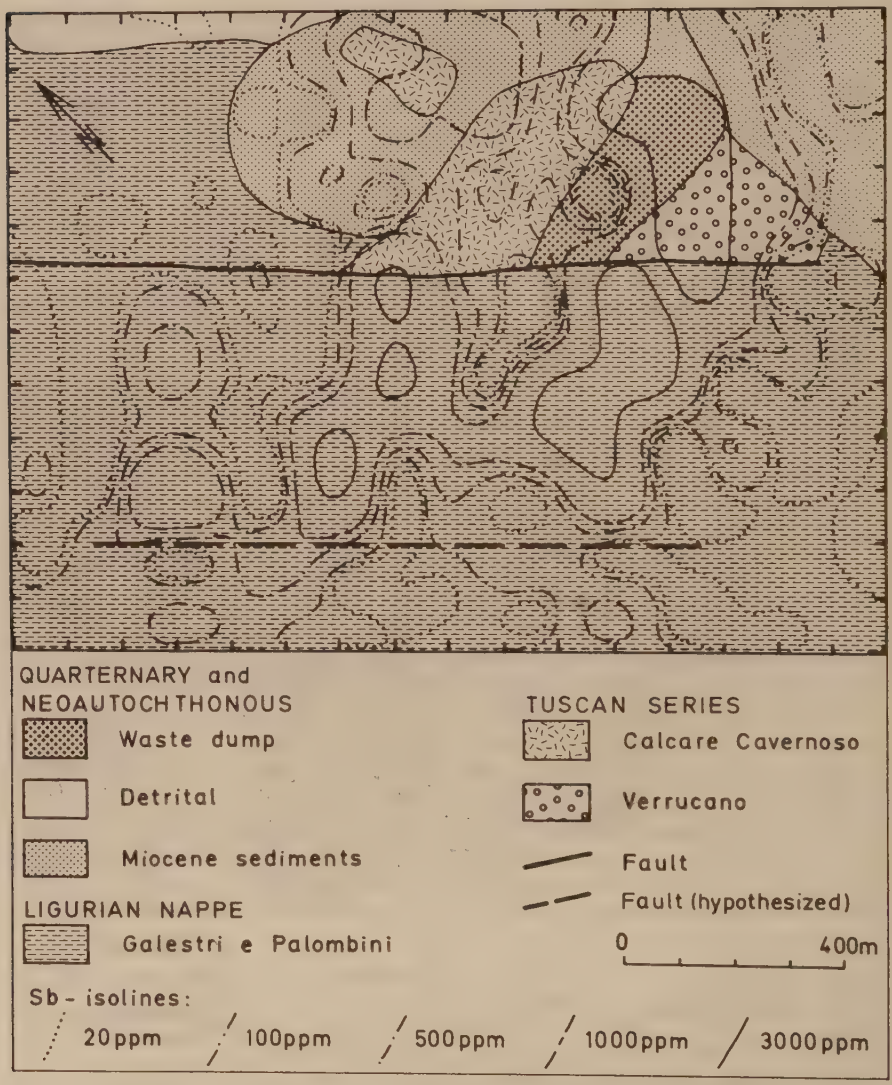


Abbildung 8.1.B.

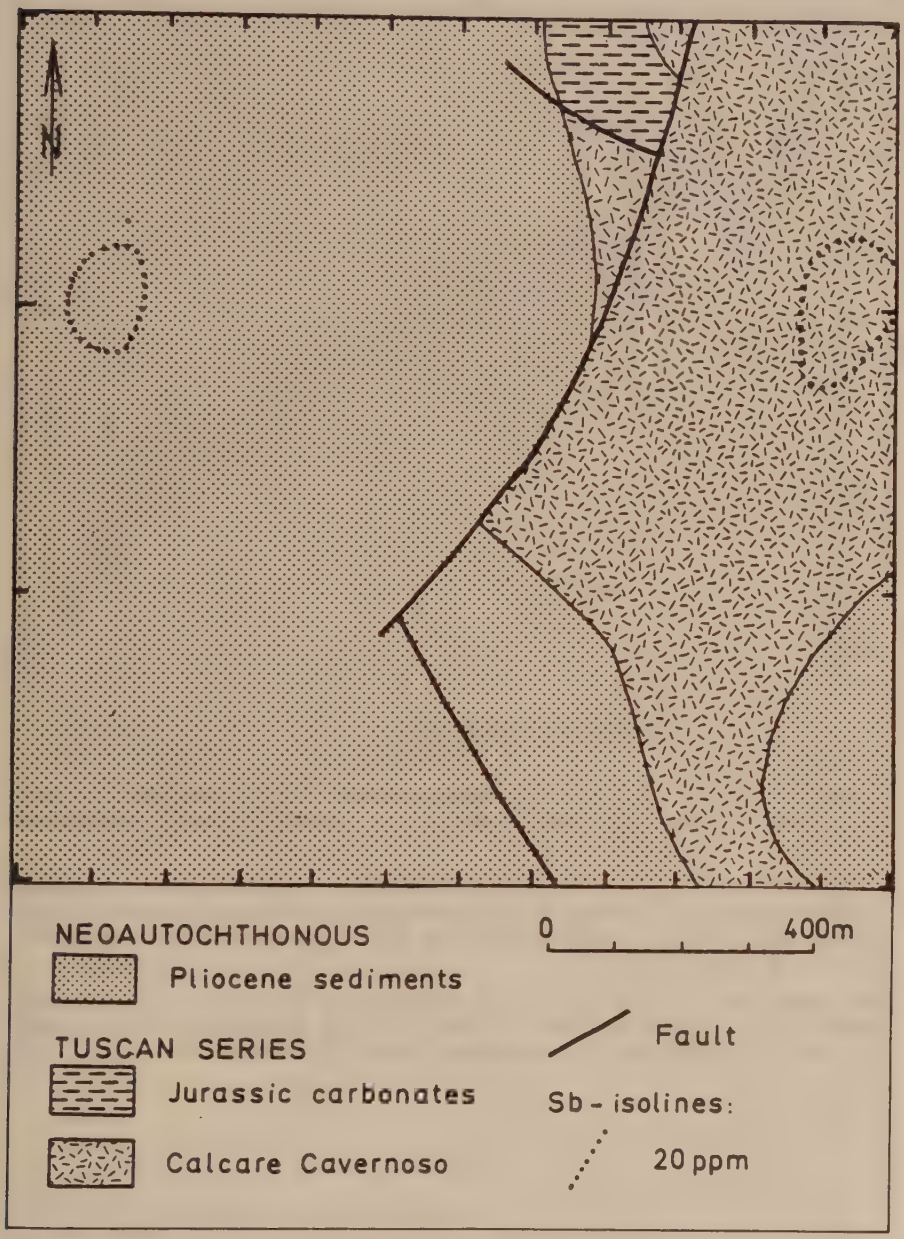


Abbildung 8.1.C.

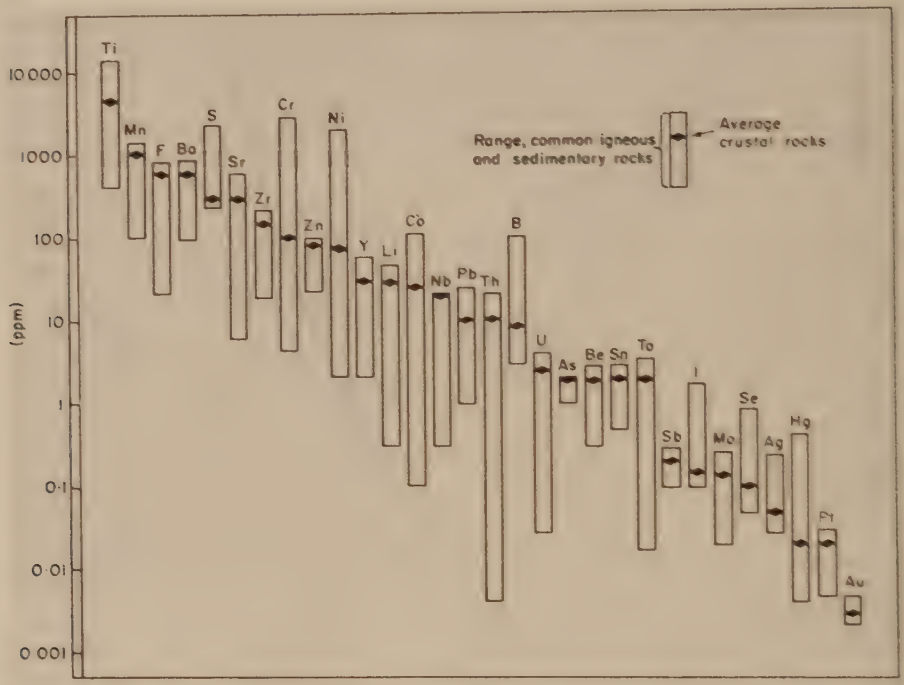
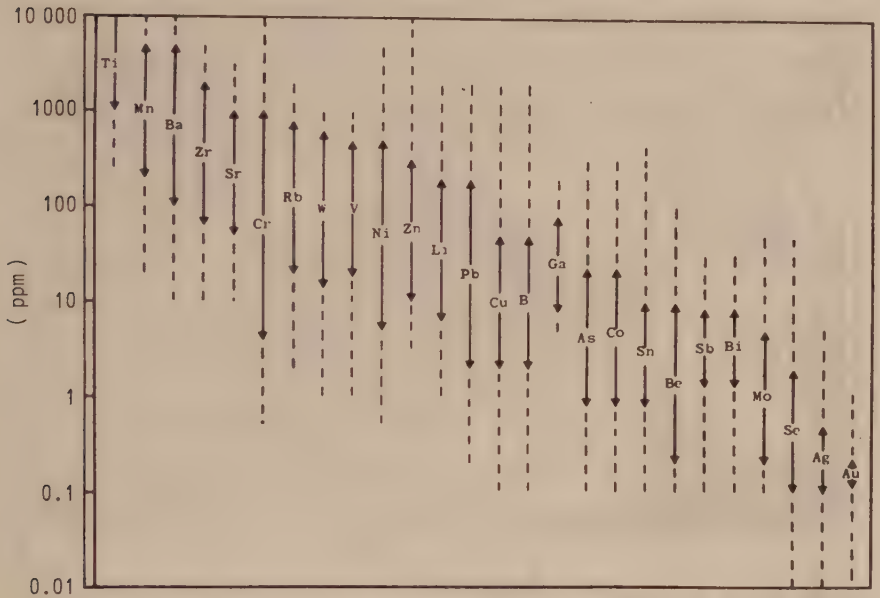


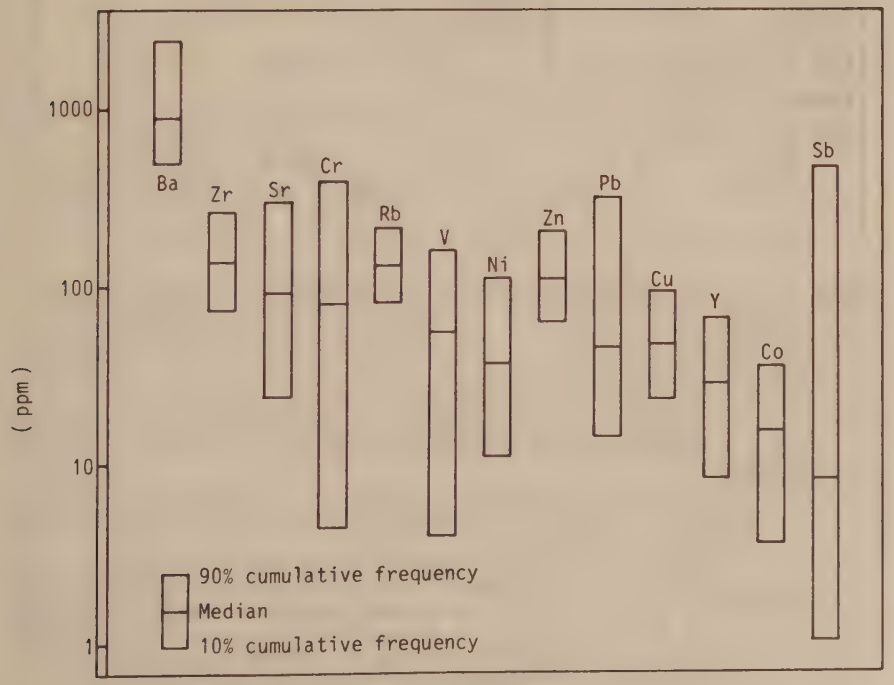
Abb.8.2: Spurenelementzusammensetzung der toskanischen Böden im Vergleich mit Literaturdaten von Gesteinen und Böden.

Oben: Durchschnittliche Zusammensetzung und Bereichsgrenzen von Neben- und Spurenelementen in 'gewöhnlichen' Gesteinen (Aus Rose et al. 1979).

Folgende Seite oben: Bereichsgrenzen von Neben- und Spurenelementgehalten 'normaler' Böden. Gestrichelte Linien deuten 'ungewöhnlichere' Konzentrationen an (Nach Andrews-Jones 1968, aus Levinson 1980)

Folgende Seite unten: Bereichsgrenzen (10 - 90 % kumulative Häufigkeit) und Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in den untersuchten toskanischen Böden (Probenzahl = 5841).


10 000
1000
100
10
1
0.1
0.01
(ppm)
Ti
Mn
Ba
Zr
Sr
Cr
Rb
W
V
Ni
Zn
Li
Pb
Cu
B
Ga
As
Co
Sn
Be
Sb
Bi
Mo
Sc
Ag
Au


1000
100
10
1
(ppm)
Ba
Zr
Sr
Cr
Rb
V
Ni
Zn
Pb
Cu
Y
Co
Sb
90% cumulative frequency
Median
10% cumulative frequency

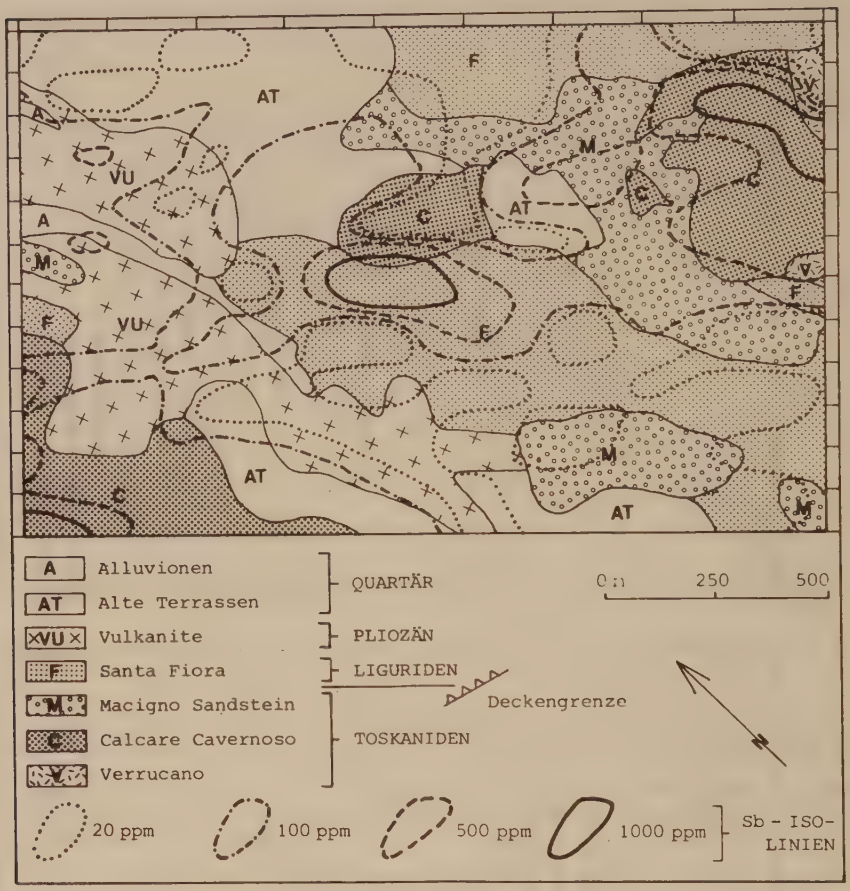


Abb.8.3: Isoliniendarstellung der regionalen Sb-Verteilung im Probengebiet PELAGONE (Nr.9). Gitter am Rand angegeben. Geologische Karte nach Dessau et al. (1972 A). Erhöhte Gehalte treten besonders in Calcare Cavernoso-Böden und Böden weiterer Gesteine der Toskaniden auf.
Folgende Seite oben (B): Detaillierte Sb-Verteilung.
Folgende Seite Mitte (C): Regionale Darstellung eines Faktors der, als die sekundären Dispersionseffekte beschreibend interpretiert wird.
Fl=85*((.06*logV)+(.01*logCr)+(.27*logCo)+(.01*logNi)+(.22*log Cu)+(.02*logZn)+(-.12*logRb)+(.80*logSr)+(-.04*logY)+(.42*log Zr)+(.37*logSb)+(.45*logBa)+(.74*logPb))
Folgende Seite unten (D): Reginale Faktorendarstellung. Nur die hochgeladenen Variablen des Faktors Fl ohne Sb werden berücksichtigt. Das Ergebnis zeigt weitgehende Übereinstimmung mit der reinen Sb-Verteilung, d.h., eine Simulation von Sb-Anomalien mit Hilfe korrelierter Elemente erscheint möglich.
F2=100*((.80*logSr)+(.42*logZr)+(.45*logBa)+(.74*logPb))

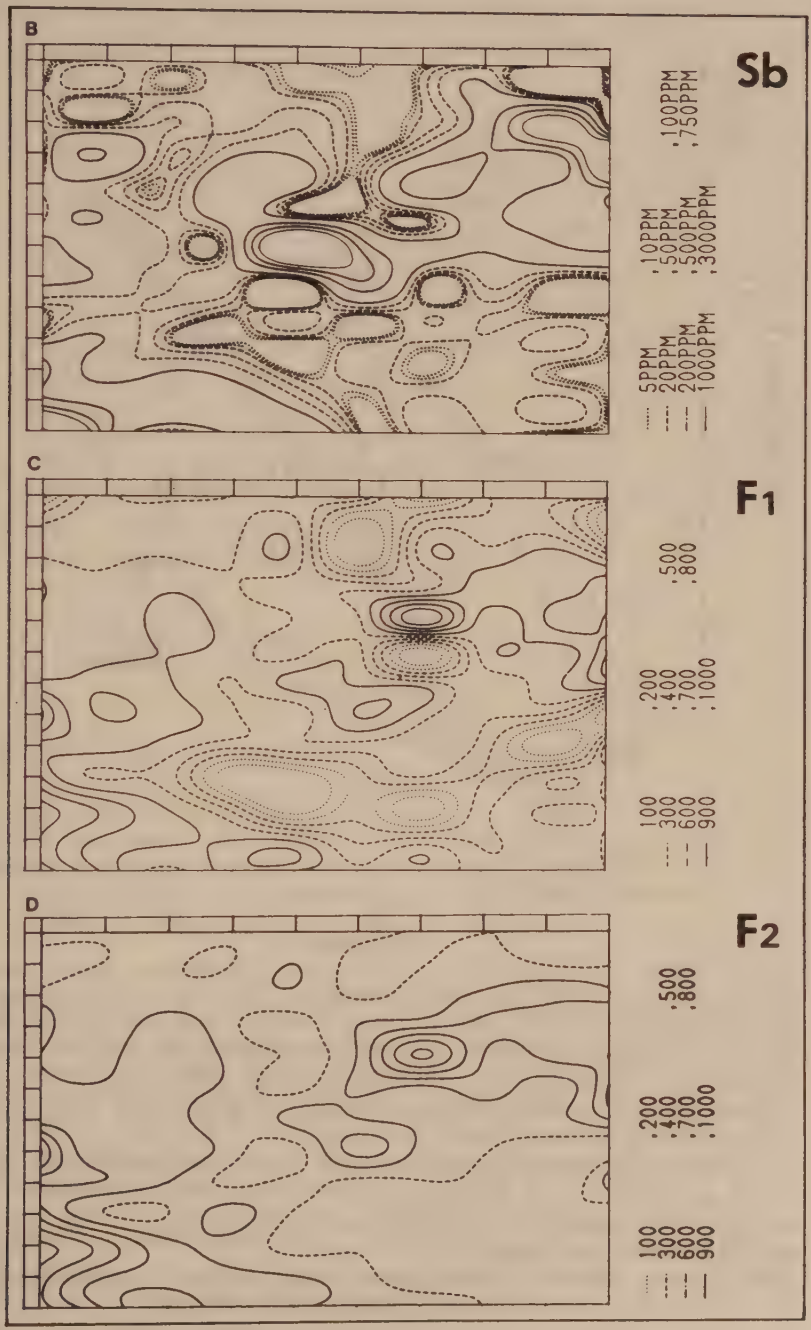


Abbildung 8.3.

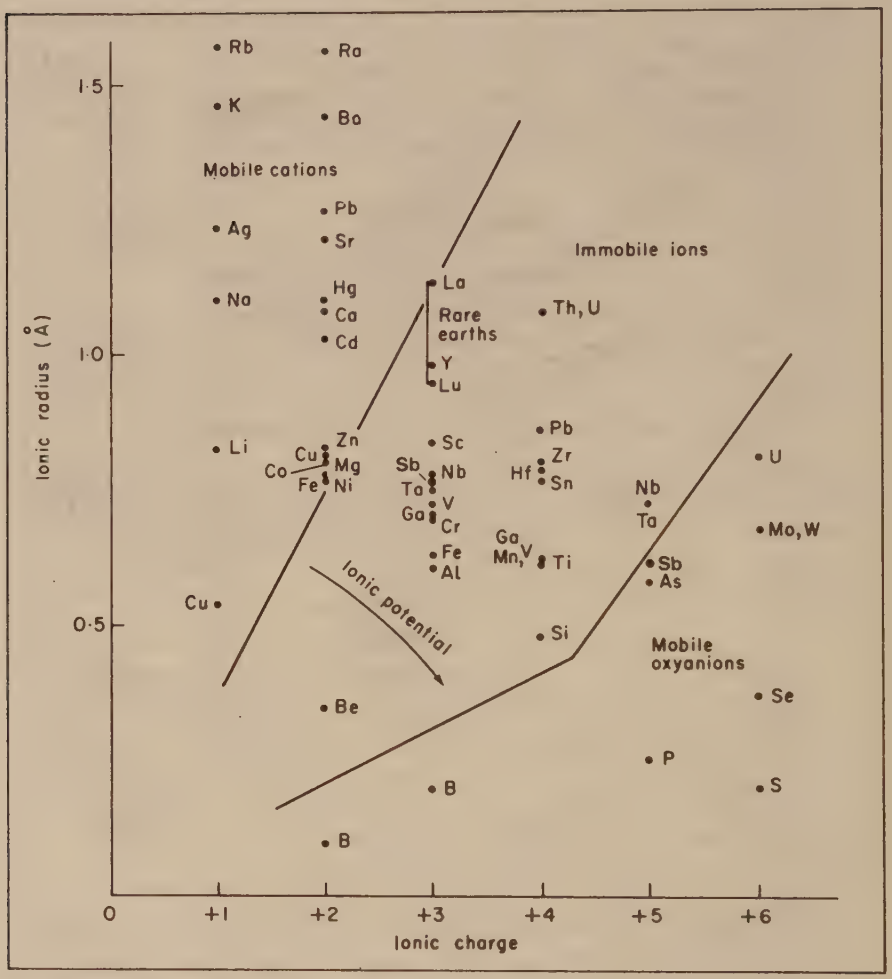


Abb.8.4: Mobilität im Oberflächenbereich als Funktion von Ionenladung und -radius. Nach einer Beobachtung von Goldschmidt (1937) kann das Verhalten von Ionen einschließlich der Mobilität bei Verwitterungsprozessen mit ihrem Ionenpotential (Ionenladung / Ionenradius) in Verbindung gesetzt werden:
- Elemente mit niedrigem Ionenpotential gehen als einfache Kationen in Lösung (z.B. Ca+2).
- Elemente mit hohem Ionenpotential sind als Oxyanionen (z.B. SO4-2) löslich. Sb erscheint damit in seiner 5-wertigen Form als Oxyanion löslich und mobil.

Wichtige Parameter wie Eh, pH oder komplexbildende Reaktionen bleiben unberücksichtigt.
Darstellung ergänzt nach Rose et al. (1979), Ionenradien von Whittaker et al. (1970) und Weast (1974,1975).

Abb.8.5: Regionale Gliederung der Beprobungsgebiete mit Hilfe der Pb-Gehalte (weiße, teilgefüllte und schwarze Symbole). Sb-Gehalte durch Form der Symbole dargestellt. Daten aus Tabelle 8.1. Zur Linie O-O siehe Abbildung 8.6. Eine deutliche Zweigliederung ist zu beobachten. Niedrige Pb-Gehalte treten nur im NE-Teil und ganz im Süden des Arbeitsgebietes auf.

Abb.8.6: Abstand der Beprobungsgebiete von der 140 streichenden Linie O-O (Abbildung 8.5.) gegen die jeweiligen Spurenelementmittelwerte von Sb, Pb, Ba, Zn, Sr. Daten aus Tabelle 8.1. Pb und untergeordnet Ba zeigen NE der Trennungslinie durchschnittlich niedrigere Gehalte; Sb, Zn und Sr zeigen nur im SW-Teil sehr hohe Konzentrationswerte.

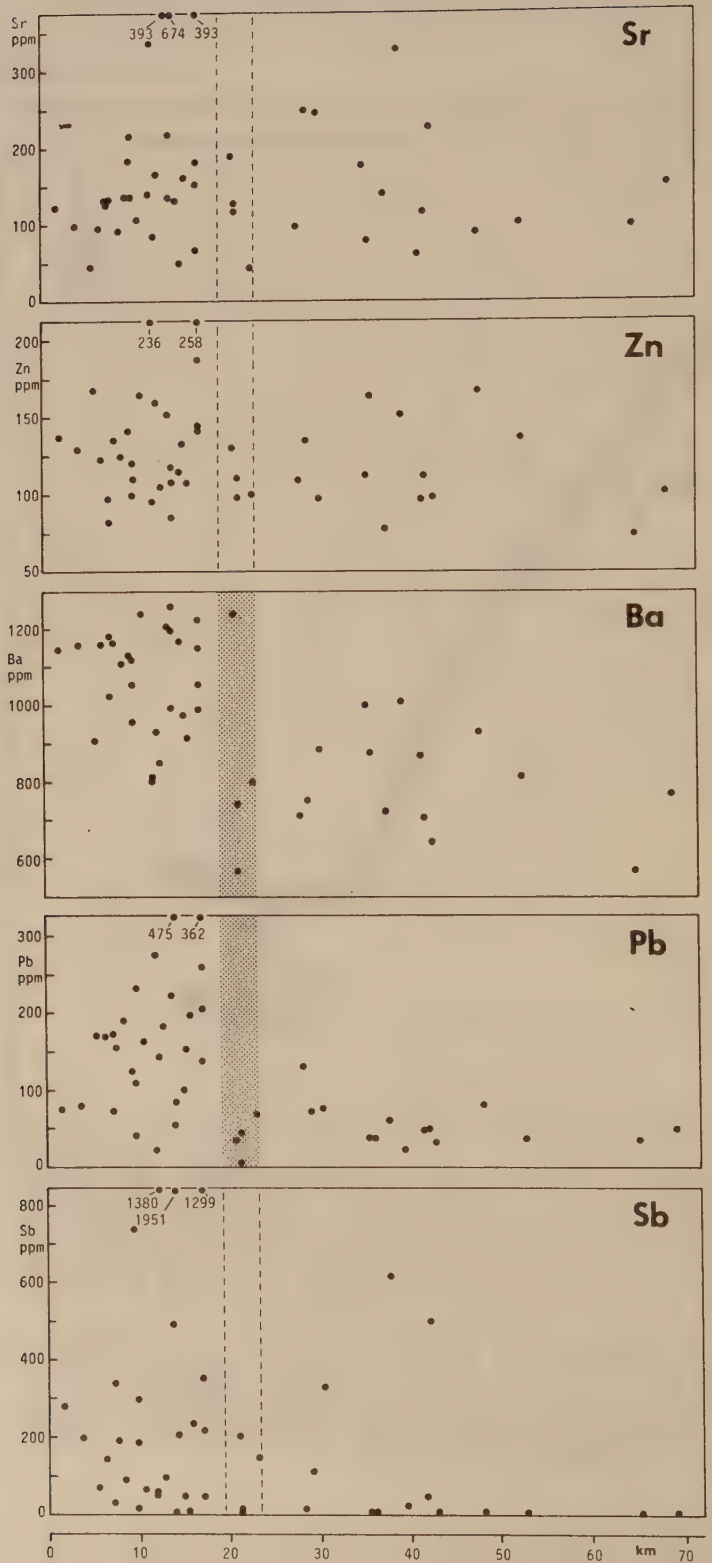


Abbildung 8.6.

Abb.8.7: Clusteranalyse von Sr, Ba und Pb, den am besten mit Sb korrelierten Elementen. Zur Methodik siehe Abbildung 7.14. und Abschnitt 7.3.4.2. Verschiedene Cluster durch weiße, teilgefüllte und schwarze Symbole veranschaulicht.
Eine ausgeprägte Gliederung in eine NE- und SW-Gruppe ist zu beobachten. Keine Abhängigkeit der Gruppierung von den Sb-Gehalten.

Abb.8.8: Clusteranalyse von Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, und Pb, also allen mit Sb positiv verknüpften Elementen und Sb selbst. Zur Methodik siehe Abschnitt 7.3.4.2. und Abbildung 7.16. Verschiedene Cluster durch weiße, teilgefüllte und scharze Symbole, Sb-Gehalte durch die Form der Symbole veranschaulicht. Die Gliederung in eine SW- und NE-Gruppe ist deutlich, der Übergangsbereich ist breiter im Vergleich zur Clusteranalyse von nur Sr, Ba und Pb. Keine Abhängigkeit der Gruppierung von den Sb-Gehalten.

Abb.8.9: Refraktionsseismische Messungen im Raum Korsika - Nördlicher Apennin und krustentektonische Interpretation.

A: Lageplan der Refraktionsprofile (aus Letz et al. 1978). Offensichtlich sind Schuß- und Aufnahmelinien in der Legende vertauscht. Profil Nr.3 verläuft über das Arbeitsgebiet.

B: Seismisches Querprofil der Linie 3 (aus Reutter et al. 1980, nach Letz et al. 1978).

C: Geologische Interpretation des seismischen Querprofiles Nr. 3 (aus Reutter et al. 1978 B).

D: Hypothetisches geologisches Querprofil Korsika - Toskana - Adria (aus Reutter et al. 1980). Das Aufdringen von heißem Asthenosphärenmaterial wird gefordert.

E: Isolinienkarte der Tiefenlage der Kruste-Mantel Grenze (aus Giese et al. 1978 A). Die exakte E-Grenze der 'subduzierten' korsisch-sardischen Kruste ist nicht bekannt. Die Pfeilen markierte, punktierte Linie zeigt lediglich die gesicherte Mindesterstreckung nach E. Siehe auch unterschiedlicher Querprofile B - D.

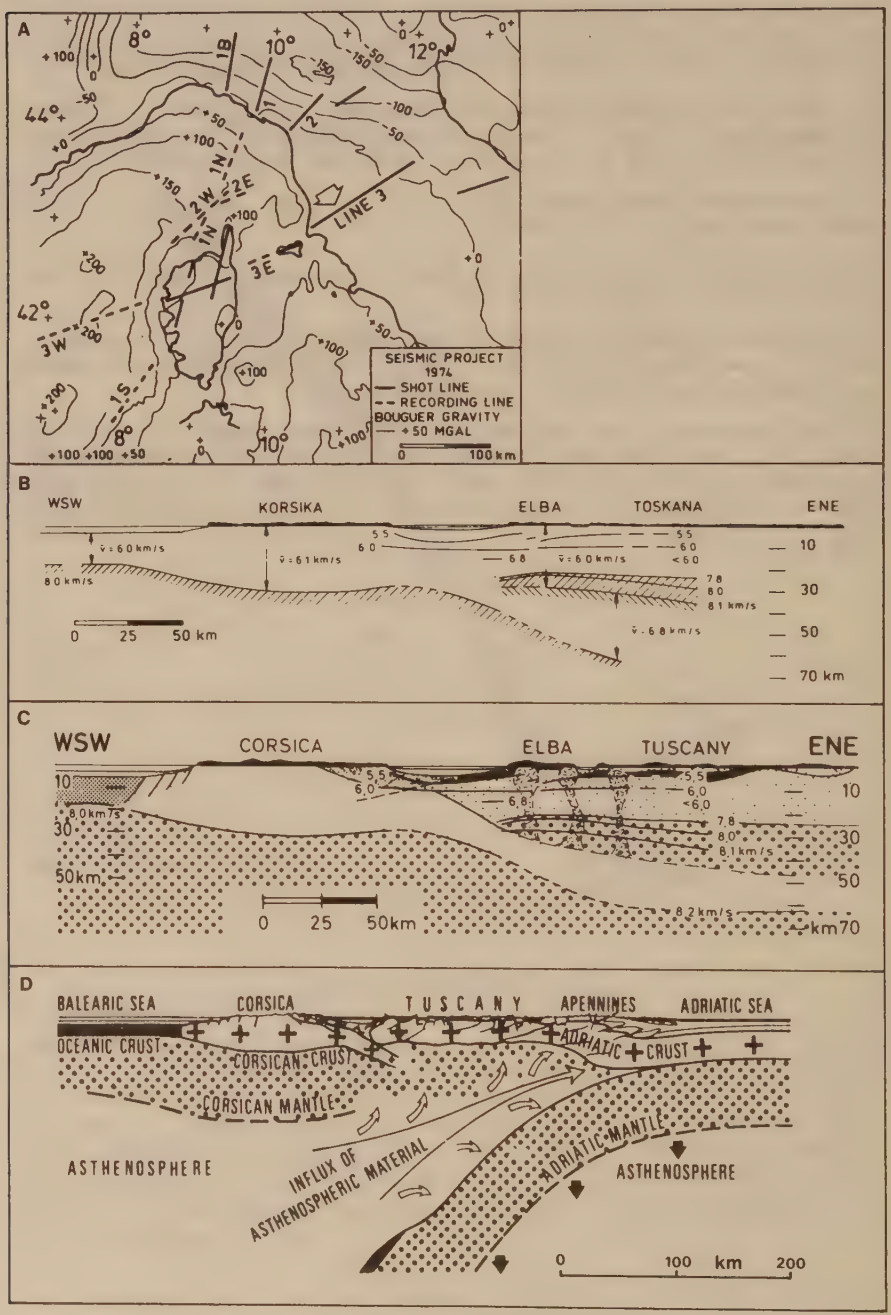
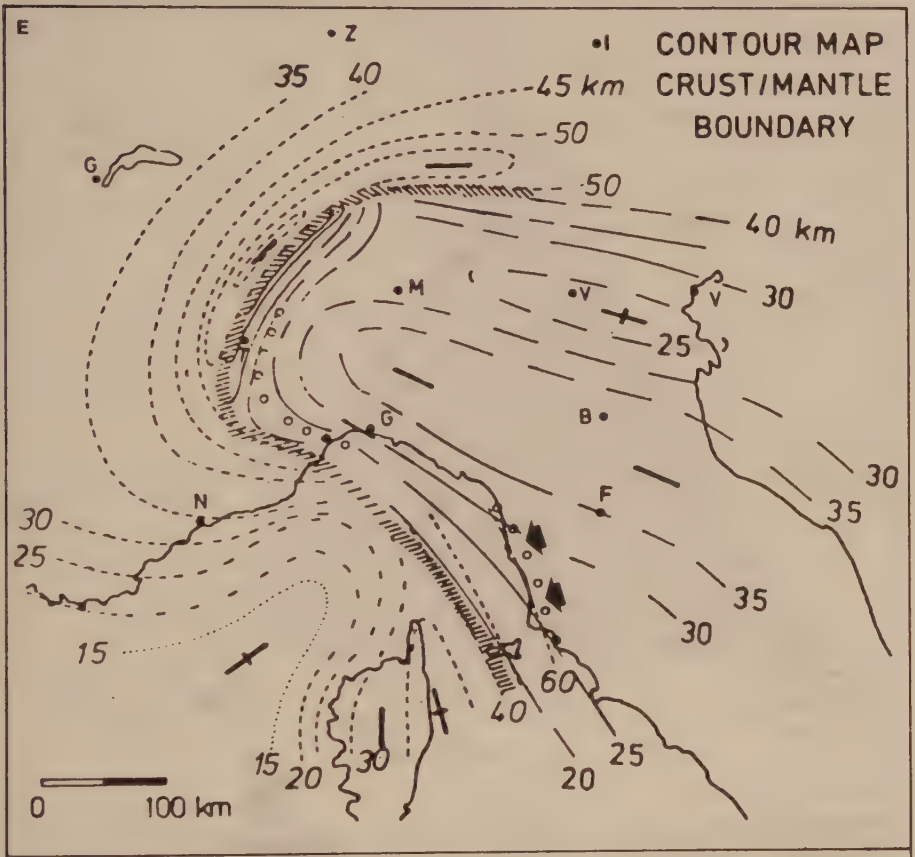


Abbildung 8.9.



Adria microplate: ———— evidenced by seismic refraction data
— — — extra/interpolated from gravity data
European plate: ---------- evidenced by seismic refraction data
- - - - - extra/interpolated from gravity data
Ligurian Sea ..... oceanic crust/mantle boundary
////////// western border of the Adria microplate
oooooooooo as far as eastern extension of the European/Corsica crust goes at least.

N = Nice, G = Genova, T = Torino, M = Milano, V = Verona, V = Venezia
B = Bologna, F = Firenze, G = Genève, Z = Zürich, I = Innsbruck.

Abbildung 8.9.

Abb.8.10: Clusteranalyse von Sb/Sr, Sb/Ba, Sb/Pb. Zur Methodik siehe Abschnitt 7.3.4.2. und Abbildung 7.17. Verschiedene Cluster durch weiße, teilgefüllte und scharze Symbole, Sb-Gehalte durch die Form der Symbole veranschaulicht.
Die Ergebnisse werden als Hilfe bei der Beurteilung wirtschaftlicher Fragestellungen vor allem der Gebiete mit mittleren Sb-Gehalten angesehen. Schwarze Symbole bedeuten große Höffigkeit, teilgefüllte mittlere, und weiße geringe Erfolgschancen. Fraglich sind die Einstufungen der Gebiete 21, 22 und 33. Hier liegt die Bewertung nach lagerstättenkundlichem Verständnis des Autors unerwartet hoch.

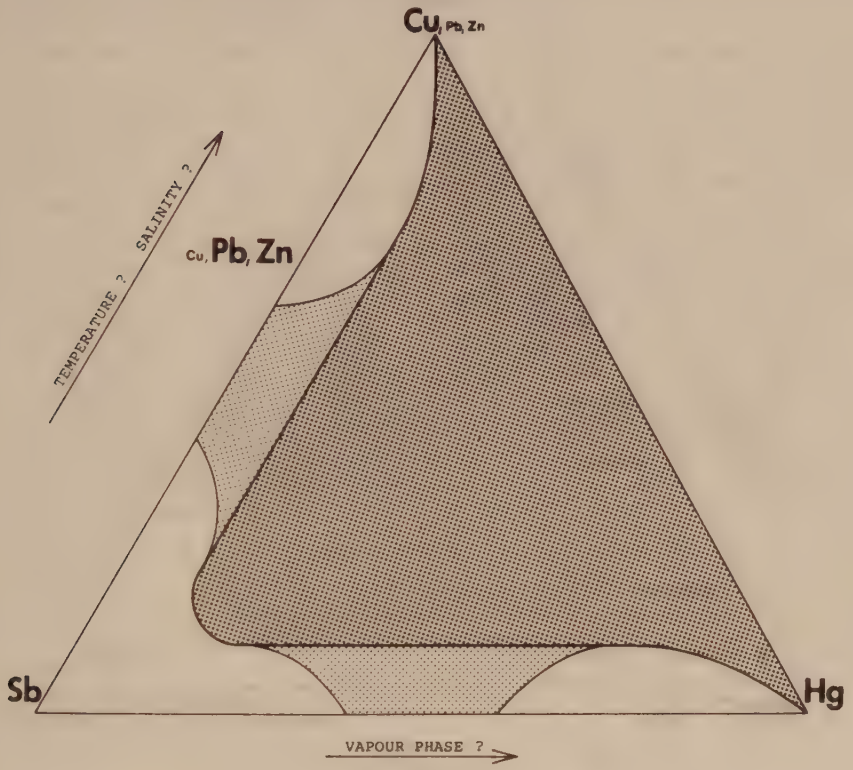


Abb.8.11: Beziehungen zwischen Cu-Zn-Pb-, Sb- und Hg-Mineralisationen. Qualitative nicht maßstäbliche Darstellung, ganz schematisch.
Neben dem Bezug der Sb- zu den Hg-Vererzungen wird aus vorliegenden Ergebnissen ein ebensolcher von Sb- zu den Mischsulfidmineralisationen gefordert. Vorkommen im dunkel gerasterten Bereich fehlen. Zwischen den drei Mineralisationstypen besteht kein vollkommen fließender Übergang (hell gerastert).

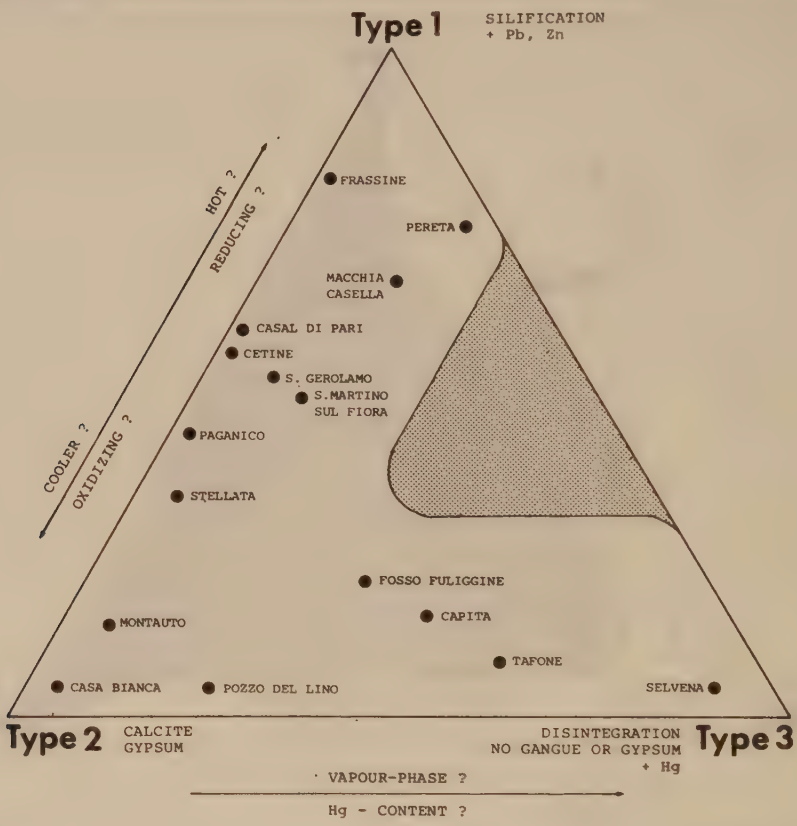


Abb.8.12: Typisierung von Sb-Vererzungen der südlichen Toskana. Qualitative nicht maßstäbliche Darstellung, ganz schematisch.

No	Sampling grid	N	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb
	Total data	5841	73	112	17	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115
1	Bagni di Petriolo	137	40	83	10	29	47	96	134	60	19	123	48	867	45
2	Fonderia di S.Martino	79	48	171	12	26	78	77	117	138	99	129	614	721	60
3	Cetine South	370	70	72	18	45	45	113	173	116	28	142	498	705	47
4	Cetine North	54	55	68	13	54	37	98	133	224	21	185	6	638	31
5	Frassine I	303	53	79	11	41	45	120	137	182	24	158	295	1049	232
5A	Frassine Special	693	61	101	16	28	55	99	112	136	27	117	14	952	40
6	Frassine II	85	61	80	28	185	57	104	129	162	20	143	91	845	181
7	Montauto	146	53	118	10	24	43	118	193	216	73	230	203	1190	84
8	Tafone	213	125	150	24	92	55	114	181	130	48	232	42	1163	100
9	Pelagone	156	114	214	20	39	50	143	163	393	97	273	215	1051	136
10	Poderi del Bufalo	58	57	93	15	67	42	258	166	178	37	224	1299	1146	362
11	La Campigliola	157	59	192	8	22	66	151	147	394	289	246	488	1200	221
12	S. Gerolamo	106	96	162	10	34	57	85	135	674	97	282	1951	1257	475
13	Bottro del Inferno	40	42	73	11	28	53	108	134	159	19	163	231	910	197
14	Poggio Costone	71	21	56	7	18	36	141	235	150	37	250	349	1220	259
15	La Pianaccia	25	37	83	8	29	49	107	159	133	30	163	2	986	53
16	Lagaccioli	275	35	78	10	20	38	135	169	131	73	178	189	1159	153
17	Poggio Vaccaro	112	41	118	9	20	43	81	160	125	94	165	337	1178	72
18	Poggio Capraio	129	92	161	18	62	48	110	134	214	60	181	181	1115	106
19	Poggio Castellaccia	78	93	66	24	102	51	141	145	135	24	139	735	1129	123
20	Capanelle I	21	99	58	26	54	38	159	145	82	23	136	1380	926	141
21	Capalbio SW	95	82	30	24	60	37	136	152	120	28	178	274	1144	75
22	Capalbio SE	33	121	67	26	72	40	129	156	96	27	169	194	1152	78
23	Marrucherone	145	94	58	26	59	38	168	146	43	25	147	70	902	168
24	Scaroncia W	50	23	38	10	23	35	124	191	91	27	151	87	1107	187
25	Scaroncia E	42	24	72	12	26	31	168	246	105	31	207	62	1235	163
26	Montebuono	136	42	67	17	44	49	112	174	175	26	201	3	999	37
27	Venturi	65	14	127	6	22	44	96	185	116	131	143	8	739	43
28	Paganico	393	65	88	18	53	38	100	116	42	24	166	145	798	68
29	Cappuccini	93	47	77	14	45	43	103	122	152	32	149	4	766	48
30	Mte. Cetona	51	51	52	9	24	37	75	105	98	33	120	3	564	34
31	Mte. Rotondo	157	140	96	33	119	63	188	178	66	39	86	45	987	204
32	Montieri	140	54	28	19	40	41	110	133	96	22	90	17	710	130
33	Micciano	27	7	297	23	18	86	110	67	126	11	87	9	562	5
34	Massa Marittima	164	164	219	30	71	78	236	132	336	98	108	55	794	273
35	Casa Bianca	68	121	134	36	140	61	122	144	94	24	127	140	1156	166
36	Prunicce	45	64	323	23	220	49	132	150	49	34	201	9	971	151
37	Pomonte	93	61	207	16	52	66	96	106	138	64	140	47	808	21
38	Mte. Labbro	45	126	220	29	116	75	163	134	77	32	129	1	872	35
39	Magliano	107	66	201	11	95	48	98	107	129	22	144	28	1022	171
40	Manciano	132	69	164	7	48	40	130	133	188	27	240	200	1234	95
41	Selvena	80	92	94	31	83	63	151	261	326	115	371	22	1008	20
42	Poggio Capanne	34	84	121	26	89	59	135	108	246	21	157	111	748	71
43	S. Martino sul Fiora	100	71	132	23	98	57	96	138	241	35	187	329	881	75
44	Campiglia d'Orcia	108	195	117	32	48	58	138	111	100	24	77	1	811	36
45	Casa Vogli	120	69	115	15	50	42	165	99	90	28	138	4	924	79

Tab.8.1: Spurenelementkonzentrationen (arithmetischer Mittelwert) der 47 beprobten Gebiete. Die Gebietsnummern korrespondieren mit Abbildung 3.1. und Tabelle 3.1.
(N = Probenzahl, alle Konzentrationsangaben in ppm)

	Kaolinit	Illit	Smectit	Chlorit	AK-Min	AK-Max
AK	3 - 15	10 - 40	80 - 150	10 - 150		
FLY	n.d.	76 %	19 %	5 %	23	66
CC	15 %	85 %	tr.	tr.	9	34

Tab.8.2: Schichtsilikatzusammensetzung von Flysch-Böden (FLY, gemittelt aus 4 Proben) und Calcare Cavernoso-Böden (CC, gemittelt aus 3 Proben) aus dem Beprobungsgebiet FRASSINE I. Aufweitung der quellfühigen Minerale mit Äthylenglycol. Relative quantitative Auswertung der durchgeführten Diffraktometeraufnahmen (Cu-Röhre, 40kV, 20mA) nach Jemmis (1968 und 1972), Kationenaustauschkapazitäten (AK in meq des adsorbierten Ions pro 100g Ton) nach Levinson (1980, p97).
Die berechneten minimalen (AK-Min) und maximalen Austauschkapazitäten (AK-Max) zeigen für Flyschböden etwa die doppelte Kapazität im Vergleich zu Calcare Cavernoso-Böden). Durch quantitativ höheren Anteil der Schichtsilikate in Flysch-Böden wird dieser Effekt noch weiter verstärkt.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb	Ref
Erdkruste	135-150	100	25	75	50-55	70-80	90-150	300-375	30	150-165	.1-.2	425-580	10-12.5	1,2
Granite	5-70	1-25	1-7	4.5-16	8-34	23-89	170-910	55-252	2.5-160	27-2000	.1-.3	118-1130	15-56	3,4
Intermed. Gest.	8-70	11-103	13-28	3-28	34-67	60-90	20-88	20-88	35	30-1400	.1-.2	700-1400	1.8-28	3,4
Basische Gest.	50-400	100-400	37-50	69-530	47-160	57-154	6-110	97-1400	4.7-50	10-600	.1-1.4	15-610	.7-10	3,4
Ultrabas. Gest.	17-300	2400-4100	88-128	1390-1450	7-61	41-60	.07-2.4	1.5-76	.5-5	4-95	.1	9-23		3,4
Sandsteine und Grauwacken	20	35	.3	2	10	16-40	40	37-425	11-70	188-390	.1-1	250-406	5-28	2,3
Karbonate	15	10	4	12	15	25	5	197-9800	4-23	17-137	.2	100	.4-10	2,3
Pelite	98-260	35-185	11-22	20-95	21-67	40-200	20-660	4-1100	17-66	137-200	.1-4	83-866	18-70	3,4
Schwarzschiefer	170-700		10-20	50-200	70-150	300-1000						300-700	20-70	2
Böden	20-500	5-1000	1-40	5-500	2-100	10-300	20-500	50-1000		300	1-9.5	100-3000	2-200	2,3
Unkult.Bö.(Med.)	57	43	10	17	15	36	35	67		270		300	17	1
Böden aus gemäßigtem Klima	10-400	7-300	1-45	25	25	10-600						150-3000	40	2

Südl. Toskana	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba	Pb	N
Background (Böden mit Sb 10 ppm)														
Alle Daten	77	114	19.5	57	51	114	138	117	37	147	3	893	50	3045
Calcare Cavernoso	68	104	17.4	71	44	118	127	84	25	119	3	823	67	190
Kalke (sonstige)	83	136	18.9	65	53	113	122	123	30	130	3	858	55	235
Flysch	76	102	20.1	51	53	111	139	132	36	134	3	897	35	1232
Dechschichten Allg.	90	116	20.2	54	49	121	129	103	48	142	3	898	49	360
Sandsteine	62	136	17.8	57	45	101	134	79	47	152	3	877	41	235
Präverrucano	85	119	21.2	75	51	95	169	66	31	191	3	1102	105	23
Verrucano	59	107	17.3	67	38	99	127	55	23	187	3	782	55	228
Magmatite	130	162	25.8	87	58	110	193	122	79	241	3	1156	82	81
Alle Bodenproben														
Alle Daten	73	112	17.5	53	50	123	145	160	49	165	209	965	115	5841
Calcare Cavernoso	65	90	14.9	49	45	153	151	192	55	156	535	1014	233	869
Kalke (sonstige)	76	137	16.2	65	53	117	126	188	37	155	278	947	149	444
Flysch	73	101	19.3	51	53	114	142	145	40	145	81	931	56	1925
Deckschichten Allg.	89	127	18.1	50	48	119	148	165	74	179	161	978	79	573
Sandsteine	63	142	15.8	51	48	100	135	209	79	184	306	965	120	444
Präverrucano	74	119	16.7	51	49	112	171	102	60	211	88	1132	128	64
Verrucano	61	100	16.3	61	38	107	132	68	24	190	90	844	83	331
Magmatite	130	150	24.9	87	55	117	188	126	66	240	59	1170	105	145

Tab.8.3: Spurenelementzusammensetzung (ppm) der toskanischen Böden im Vergleich mit Literaturdaten von Magmatiten, Sedimenten und Böden. Angegeben ist jeweils der arithmetische Mittelwert oder der Bereich von arithmetischen Mittelwerten aus Einzeluntersuchungen bzw. verschiedenen Quellen. Die toskanischen Böden mit Sb kleiner/gleich 10ppm werden als die Teilmenge angesehen, die bestmöglich den Backgroundchemismus beschreibt. (Ref = Referenz: 1: Rose et al. 1979, 2: Levinson 1980, 3: Wedepohl 1969-1978, 4: Govett 1983; Med = Medianwert)

9. Erweitertes Lagerstättenmodell für die Toskana

A. Südliche Toskana

In der südlichen Toskana wurden seit dem Miozän epigenetisch Sb-, Hg- und Pb-Zn-Cu-Mineralisationen gebildet. Der Bezug zwischen den Sb- und Hg-Bildungen ist seit langem bekannt. Auf die Beziehungen zwischen den Sb- und den Pb-Zn-Cu-(Mischsulfid-) Vorkommen wurde in Kapitel 8.6. hingewiesen. Die Bildung dieser Lagerstätten ist mit den auch heute noch zu beobachtenden geothermalen Phänomenen der südlichen Toskana verbunden. Nicht eindeutig geklärt ist die Stellung der massiven Pyrit-Vererzungen auf dem toskanischen Festland und der Elbaner Pyrit-Hämatit-Magnetit-Vererzungen. Neuere Arbeiten interpretieren die massiven Pyrit-Vererzungen als

- epigenetische niedrigtemperierte Bildung im thermalen Vorhof mit anschließender höherthermaler Mischsulfidüberprägung (Wagner 1980, Cortecci et al. 1983) oder als

- rein syngenetische Vorkommen, ebenfalls mit anschließender hydrothermaler Überprägung (Cortecci et al. 1983).

Die Elbaner Vorkommen wurden von Bodechtel (1963 B) und Deshamps (1980) ebenfalls als syngenetische Bildungen mit anschließender kontaktmetamorpher Überprägung interpretiert. Auch für diese Mineralisationen erscheint heute im Anschluß an die Arbeiten von Wagner (1980) eine epigenetische Bildung im thermalen Vorhof ebenfalls diskussionswürdig.

Diese Fragestellung ist auch für die Sb-Vorkommen in der südlichen Toskana von Bedeutung. Viele Sb-Vererzungen führen als Hauptgemengteil Pyrit, der z.B. in Tafone häufig als nierenförmig ausgebildeter Melnikovitpyrit offenbar sehr niederthermal gebildet wurde (Schechtl 1976). Dies kann als Hinweis auf mehrfache Mineralisationen mit verschiedenen Bildungstemperaturen auch bei den Sb-Vorkommen gelten.

Am N-Rand der südlichen Toskana treten in einem sonst wenig mineralisierten Gebiet Zinnobervererzungen in sandigen Tonschiefern und Schwarzschiefern aus dem Karbon (Stephan A) auf (Savi 1850, Vai et al. 1974). Diese Mineralisationen können vom Typ her primäre, nicht umgelagerte Mineralisationen repräsentieren.

B. Apuaner Alpen

Im Gegensatz zur südlichen Toskana existieren in den höher metamorphen (Grünschieferfazies) Apuaner Alpen der nördlichen Toskana großflächige Aufschlüsse von paläozoischen, sedimentären und vulkanosedimentären Abfolgen (Giglia 1967). Die ältesten, mit Conodonten datierten Seien haben silurisches Alter (Vai 1972). In diesen paläozoischen und den hangenden, analog zur südlichen Toskana im wesentlichen karbonatisch ausgebildeten, mesozoischen Serien treten folgende verschieden-

artigen Mineralisationen auf:

- Hg-Mineralisationen (Zinnober, Pyrit, ged. Hg, Metazinnabarit) in Ripa und Levigliani (Abbau eingestellt): Bergmann (1969) deutet diese Vorkommen als kontemporäre synsedimentär exhalative Bildungen permischen Alters mit Remobilisationen während der alpinen Orogenese. Carmignani et al. (1972) interpretieren die Vorkommen im Gegensatz zu Bergmann als gangförmige epigenetische Vererzungen: (1) Ripa: Vererzung in Quarz-Gang und benachbarten schiefrigen Serien triassischen Alters; (2) Levigliani: Vererzung ebenfalls in Quarzgängen und umgebenden Serien, hier aber in permischen Porphyroiden. Hier auch Bildung von Leviglianit (Zn-führender Metazinnabarit).

  Eigene Geländebegehungen der heute schwer und nur teilweise zugänglichen Grubenbereiche verdeutlichten den unterschiedlichen Charakter der Nebengesteine.

- Mischsulfid-Mineralisationen (Ag-reicher Bleiglanz, Fe-reiche Zinkblende, Pb-Sb-Sulfosalze, Tetraedrit, Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Arsenkies) um den Mte. Ornato; zahlreiche Einzelvorkommen, z.B. die Grube Bottino (sämtliche Gruben stillgelegt): Bergmann (1969) unterscheidet schichtkonkordante und diskordante, gangförmige Vererzungen. Bergmann fordert primäre, submarine schichtgebundene Vererzung und Remobilisierung während der alpidischen Metamorphose. Als Erzbringer werden permische Quarzporphyre angesehen. Carmignani et al. (1972) deuten die Vorkommen als rein epigenetische, syn- bis posttektonische Vererzungen (Alter: Torton) im Rahmen der alpidischen Orogenese. Als Erzbringer wird ein hypothetischer, syntektonisch intrudierter saurer Pluton postuliert.

  In eigenen Untersuchungen der heute schwer zugänglichen Grubenbereiche wurden nur Belegstücke epigenetischer Vererzungen gefunden. Neben den Mischsulfidvorkommen um den Mte. Ornato treten vergleichbare, kleinere Mineralisationen in den gesamten Apuaner Alpen auf (z.B. Grube Frigido bei Massa, beschrieben u.a. von Carmignani et al. 1972). D.h., um den Mte. Ornato ist lediglich eine lokale Konzentration eines weiterverbreiteten Mineralisationstyps zu beobachten.

- Pyrit-Magnetit-Hämatit-Baryt-Mineralisationen in Form von Linsen und Gängen im Grenzbereich paläozoischer Serien zu mesozoischen Kalken und Dolomiten. Bergmann (1969) interpretiert diese Vorkommen als "prätektonische vulkanisch exhalative" Bildungen. Carmignani et al. (1972, 1975, 1976) dagegen stufen die Vorkommen als epigenetische, im Rahmen der alpidischen Orogenese im Torton gebildete Mineralisationen ein. Gleichzeitig machen Carmignani et al. (1976) auf den Bezug zu den Mischsulfidmineralisationen aufmerksam. In diesem Zusammenhang ist eine Notiz in Bergmann (1969) von Interesse, die auf die akzessorische Existenz von Antimonit in der Pyrit-Grube Strettoia hinweist.

C. Sardinien

Im SE-Teil von Sardinien treten bei Villasalto prä- bis allenfalls syntektonische (bezogen auf die variszische Orogenese) Antimonit-Scheelit Vererzungen in Schwarzschiefern (unteres Silur) entlang einer Überschiebungsbahn auf. Angermaier (1964) interpretierte diese Vorkommen als synsedimentär hydrothermal exhalative Bildungen. Carmignani et al. (1978 B) sehen in den Vererzungen epigenetische Mineralisationen.

Beobachtungen des Autors in der heute stillgelegten Grube und ihrer Umgebung ergaben keine Hinweise auf schichtgebundenen Charakter der Erze. Carmignani et al. (1978 B) führen überzeugend aus, daß die gleichen Schwarzschieferhorizonte abseits der Überschiebungsbahn Sb nur im 1er ppm Bereich enthalten.

D. Synthese

Vergleiche der Mineralisationsinhalte in den Apuaner Alpen und der südlichen Toskana zeigen eine deutliche Übereinstimmung. Die Mineralisationen selbst unterscheiden sich z.T. jedoch deutlich. So treten in der südlichen Toskana Sb- und Pb-Zn-Cu-Vererzungen weitgehend getrennt auf, in den Apuaner Alpen dagegen gemeinsam. Ein vom Autor hier im weiteren vorgestelltes, übergreifendes Lagerstättenmodell der gesamten Toskana erklärt alle Vorkommen gemeinsam als verschiedene Remobilisationen von heute weitgehend unbekannten Primäranreicherungen.

Klemm (1979) diskutiert Nachkonzentrationen schichtgebundener Vererzungen und kommt zu dem Schluß, daß eine nur geringfügige primäre Anreicherung bei geeigneten Lösungs-, Transport-, Fällungs- und Konservierungsbedingungen sehr wohl zu epigenetischen Vererzungen in dem beobachteten Ausmaß führen kann. D.h., die für die Lagerstättenbildung in der Toskana notwendigen Primäranreicherungen sind unter Umständen aufgrund ihrer relativ niedrigen Konzentrationen und der in allen Stockwerken zu beobachtenden, z.T. mehrfachen Remobilisationen nicht mehr eindeutig identifizierbar. Die möglicherweise einzigen primären Anreichungen können in den Hg-Mineralisationen in paläozoischen Gesteinen der Apuaner Alpen und von Iano gesehen werden. Auch hier gibt es jedoch gegensätzliche Auffassungen (siehe oben).

Remobilisationen primärer Metallanreicherungen sind in der Toskana zu mehreren Zeitpunkten durch unterschiedliche Mechanismen möglich:

- Die Sb-W-Vorkommen bei Villasalto (Sardinien) zeigen unbeachtet von der originären Genese Umlagerungen und Remobilisationen im Rahmen der variszischen Orogenese. Derartige Mechanismen sind auch in den Basement-Serien der Toskana zu fordern.

- Die heute zu beobachtenden epigenetischen Mineralisationen in den Apuaner Alpen wurden während der alpidischen Orogenese gebildet. Saure Intrusionen als Erz- und Wärmelieferanten (s.o.) sind bis zum Beweis ihrer Existenz abzulehnen. Vielmehr scheinen die, während der alpidischen Orogenese herrschenden P-T-Bedingungen zur Remobilisation vorhandener, evtl. bereits variszisch umgelagerter Metallgehalte auszuchen.

- In der südlichen Toskana reicht die letzte Phase der Lagerstättenbildung vom Pliozän (Miozän ?) bis in den subrezenten Zeitraum. Als Mobilisationskriterium ist allerdings nicht die alpidische Orogenese i.e.S. anzusehen, sondern die anomale Temperatur-Verteilung durch den allgemein erhöhten geothermischen Tiefengradienten. Wagner (1980) schlägt ein dynamisches Modell der Lagerstättenbildung in der südlichen Toskana vor. Nach den, in dieser Arbeit vorliegenden Argumenten sind die Mischsulfidmineralisationen in dieses Modell einzubeziehen (siehe Abschnitt 8.6. und Abbildung 9.1.).

Die, in den Apuaner Alpen gemeinsam auftretenden Cu-Zn-Pb-Sb-Vererzungselemente treten in der südlichen Toskana getrennt auf in Mineralisationen von (1) Cu-Pb-Zn (In Fenice Capanne weitere Zonierung in Cu- und Pb-Zn- betonte Vererzungen), (2) Pb-Zn und (3) Sb. Zwischen den einzelnen Typen werden, wie in Kapitel 2 gezeigt, durchaus auch gemischte Mineralisationen meistens kleineren Ausmaßes beobachtet. Die Trennung kann verursacht werden durch

- unterschiedliche Ausgangskonzentrationen in den Primäranreicherungen

- unterschiedliche Lösungs-, Transport- und Fällungsbedingungen (T, Eh, pH, Salinität, Zusammensetzung der Lösungen) für die einzelnen Elemente und die jeweiligen, real vorhandenen (zufällig oder systematisch variierenden) Bedingungen.

Die regionale Pb-Verteilung in den untersuchten Bodenproben und das Fehlen von Sb-Anomalien auf dem Rücken von Montepulciano können als Hinweise auf eine in Raum und Zeit gerichtete, dynamische Lagerstättenbildung im Sinne von Wagner (1980), ebenso jedoch auf variierende Primäranreicherungen in liegenden Serien angesehen werden.

Auffallend ist die deutlich erhöhte Mineralisationsdichte am W-Rand der Toskana (Apuaner Alpen, Colline Metallifere, Tafone). Nach den vorliegenden Ergebnissen kann keine Beziehung der Lagerstättenhäufung mit der im annähernd gleichen Bereich existierenden Doppelkruste (Abbildung 9.2. und auch 8.9.) postuliert werden, zumal demnach in den Pisaner Bergen ebenfalls eine erhöhte Mineralisationsdichte zu erwarten wäre. Die Krustenverdoppelung darf jedoch bei der Diskussion metallogenetischer Aspekte nicht völlig außer acht gelassen werden.

Sowohl in den Apuaner Alpen, wie in der südlichen Toskana zeichnen sich neben regional weit gestreuten Einzelvorkommen bestimmte Bereiche durch erhöhte Mineralisationsdichte aus:

- Mischsulfidmineralisationen in der Umgebung des Mte. Ornate (Apuaner Alpen)

- Massive Pyritvererzungen in den Colline Metallifere und auf Elba (dort mit Hämatit und Magnetit)

- Mischsulfidvererzungen in den südlichen Colline Metallifere

- Sb-Mineralisationen im Tafone Bereich

- Hg-Vorkommen am Mte. Amiata

Zur Erklärung dieser Konzentrationen scheint das dynamische Modell der Lagerstättenbildung allein nicht ausreichend. Zusätzlich müssen lokale Parameter (erhöhte Primäranreicherungen in günstigen Positionen, ideale Transport- und Ablagerungsbedingungen) die Lagerstättenbildung begünstigen. So ist in der Umgebung von Tafone z.B. die große Verbreitung von paläozoischen, vermutlich präsudetischen Gesteinen, die als Sb-Lieferanten angesehen werden, augenfällig. In dem, nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung, nicht mineralisiertem Rücken von Montepulciano - Mte. Cetona sind keine paläozoischen Gesteine bekannt. Die anstehenden mesozoischen Gesteine der Toskaniden sind Teil der Toskanischen Decke, nicht des Toskanischen Autochthon (Abbildung 9.2.). Möglicherweise sind paläozoische Gesteine nicht nur nicht aufgeschlosen, sondern fehlen vollständig.

Die junge, bis in den subrezenten Zeitraum andauernde, d.h. nicht von nachfolgenden Ereignissen überprägte, z.T. oberflächennahe Lagerstättenbildung in der südlichen Toskana betont gleichzeitig die Existenz geeigneter Konservierungsbedingungen einaml gebildeter Lagerstätten. Ein Andauern der derzeitigen Reliefenergie bedeutet im Zeitraum einiger 100000a die Erosion zahlreicher Lagerstätten und praktisch aller bekannten Sb-Mineralisationen. All diese Aspekte machen die Toskana zu einem äußerst wichtigen und interessanten Gebiet aktualistisch orientierter Lagerstättenforschung.

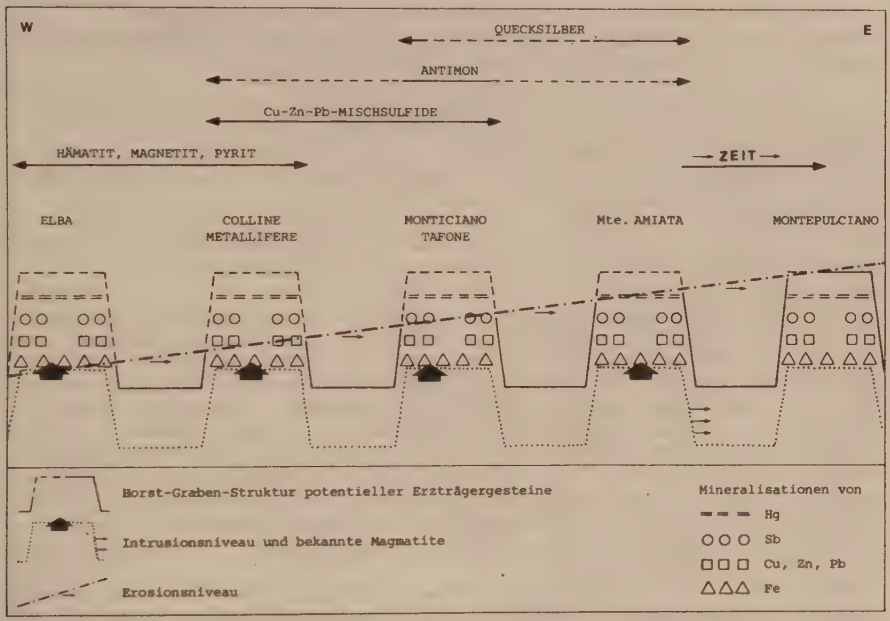


Abb.9.1: Dynamisches Modell der in Raum und Zeit gerichteten Lagerstättenbildung der südlichen Toskana, modifiziert nach Wagner (1980). Nicht maßstäbliche, ganz schematische Darstellung.
In Ergänzung zu Wagner (1980) sind hier zusätzlich die Cu-Pb-Zn-Mischsulfidvorkommen aufgenommen; Pyrit- und Hämatit-Magnetit-Mineralisationen werden dagegen zusammengefaßt. Wichtige Elemente des Modells sind die bruchtektonische Zerlegung in Horst- und Grabensysteme, von W nach E fortschreitender Magmatismus und die Existenz verschiedener Erosionsniveaus.

Abb.9.2: Tektonische Bauelemente der Toskana und angrenzender Gebiete (nach Reutter et al. 1978 A).

L1: Mindesterstreckung der korsisch-sardischen Kruste nach E unter der adriatischen Platte (nach Giese et al. 1978 A).
AA = Apuaner Alpen, AM = Mte.Amiata, AR = Mte.Argentario, CM = Colline Metallifere, CT = Mte.Cetona, MP = Pisaner Berge, PB = Punta Bianca, TA = Tafone Graben
ar = Arezzo, ba = Bastia, fi = Florenz, gr = Grosseto, li = Livorno, ls = La Spezia, mi = Monticiano, mo = Montepulciano, or = Orvieto, pi = Pisa, si = Siena, vo = Volterra

Epigenetische Mineralisationen scheinen regional an das Auftreten paläozoischer Gesteine des Toskanischen Autochthon gebunden zu sein: Apuaner Alpen, Ost-Elba, Colline Metallifere (hier nur geringe Aufschlüsse, weitere Verbreitung aber durch Explorationsbohrungen nach geothermischer Energie belegt), Rücken von Monticiano, Mte.Argentario, Tafone, keine erhöhte Mineralisationsdichte in den Pisaner Bergen. Im Rücken von Montepulciano - Mte.Cetona konnten im Rahmen der vorliegenden Untersuchung keine Sb-Anomalien festgestellt werden. In diesem Bereich treten nur Gesteine der Toskana-Decke auf; toskanisches Autochthon mit paläozoischen Serien ist unbekannt und u.U. völlig fehlend.
Die erhöhte Mineralisationsdichte am W-Rand der Toskana stimmt in auffälliger Weise mit der z.T. belegten Doppelkruste in diesem Bereich überein. Ein ursächlicher Zusammenhang mit den epigenetischen, post-miozänen Mineralisationen wird hier nicht postuliert, sollte jedoch bei metallogenetischen Überlegungen nicht unberücksichtigt bleiben. Wiederum ist das Fehlen von Mineralisationen in den Pisaner Bergen auffällig.

Abbildung 9.2.

10. Danksagung

Die Anregung für die vorliegende Dissertation stammt von Prof. D.D. Klemm. Für seine fachliche Beratung und persönliche Umsorgung darf ich mich aufs allerherzlichste bedanken.

Herr Prof. K. Weber-Diefenbach stand mir während der Anfertigung der Arbeit bei den verschiedensten Fragestellungen mit gutem Rat und aktiver Hilfe zur Seite. Allerbesten Dank.

Bei Herrn Dr. J. Wagner möchte ich mich für die positive Zusammenarbeit der letzten Jahre ebenfalls sehr herzlich bedanken.

Bei der Fa. RI.MIN., Follonica, darf ich mich insbesondere bei Dr. A. Leonardelli und Dr. B. Stea für die Hilfestellung bei den Geländearbeiten, die Bereitstellung von Probenmaterial und anregende Diskussionen herzlich bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung durch die Kommission der Europäischen Gemeinschaft möchte ich mich vielmals bedanken.

11. Literatur

ABBATE, E. & SAGRI, M. (1970): The eugeosynklinal sequences. - Sed. Geol., 4, 251-340.

ACHIARDI, A., d' (1872/73): Mineralogia della Toscana. - Vol. 1 u. 2, Nistri, Pisa.

AGLIO, M., dall, ROIT, R., da, ORLANDI, C. & TONANI, F. (1966): Prospezione geochimica del mercurio. Distribuzione del mercurio nelle alluvioni della Toscana. - L'Ind. Min. 17, 391-398.

ANDREWS-JONES, D.A. (1968): The application of geochemical techniques to mineral exploration. - Colorado School of Mines, Min. Ind. Bull., 11, No.6.

ANGERMAIER, H.-O. (1964): Die Antimonit-Scheelit-Lagerstätte des Gerrei (Südostsardinien, Italien) und ihr geologischer Rahmen. - Diss., Univ. München, 62pp.

ARISI ROTA, F., BRONDI, A., DESSAU, G., FRANZINI, M., MONTE AMIATA S.m.p.A., STABILIMENTO MINERARIO DEL SIELE S.p.A., STEA, B. & VIGHI, L. (1971): I giacimenti minerari. - In: AUTORI VARI: La Toscana Meridionale. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 27, 357-544.

ATKINSON, P., CELATI, R., CORSI, R., KUCUK, F. & RAMEY, H.J., Jr. (1978): Thermodynamic behaviour of the Bagnore geothermal field. - Geothermics, special issue, Vol.7, No.2-4, 185-208.

AURAS, M. (1984): Arbeitstitel: Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Verrucano- und Präverrucano-Serien im Farma-Tal. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

AUTORI VARI (1971): La Toscana Meridionale. Fondamenti geologico-minerari per una prospettiva di valorizzazione delle risorsi naturali. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., fasciolo speciale, 27, 571pp.

AZZARO, E., COCOZZA, T., SABATINO, E., DI, GASPERI, G., GELMINI, G. & LAZZAROTTO, A. (1982): Geology and petrography of the Verrucano and Paleozoic formations of Southern Tuscany and Northern Latium (Italy). - In Druck.

BAGNOLI, G., GIANELLI, G., PUXXEDDU, M., RAU, A., SQUARCI, P. & TONGIORGI, M. (1978): The Tuscan Paleozoic. A critical review. - In: TONGIORGI, M. (ed.): Report on the Tuscan Paleozoic basement. - CNR, 9-26, Pisa.

BAGNOLI, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M., RAU, A., SQUARCI, P. & TONGIORGI, M. (1979 A): A tentative reconstruction of the Tuscan Paleozoic basement. - Mem. Soc. Geol. It., 20, 99-116.

BAGNOLI, G. & TONGIORGI, M. (1979 B): New fosSiliferous Silurian (Mt.Corchia) and Devonian (Monticiano) layers in the Tuscan Paleozoic. - Mem. Soc. Geol. It., 20, 299-311.

BAGNOLI, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M., RAU, A., SQUARCI, P. & TONGIORGI, M. (1980): Segnalazione di una potente successione clastica di eta probabilmente Carbonifera nel basamento della Toscana Meridionale. - Mem. Soc. Geol. It., 21, 127-136.

BALDI, P., FERRARA, G.C., MASSELLI, L. & PIERETTI, G. (1973): Hydrogeochemistry of the region between Monte Amiata and Rome. - Geothermics, 2, No.3-4, 124-141.

BARBERI, F., INNOCENTI, F. & RICCI, C.A. (1971 A): Il magmatismo. - In: AUTORI VARI: La Toscana Meridionale. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 27, 169-210.

BARBERI, F., BORSI, S., FERRARA, G., INNOCENTI, F., MARINELLI, G. & MAZZUOLI, R. (1971 B): A magmatic province of anatectic origin: The Tuscan-Latial province (Italy). - U.G.G.I., 15. Kongr., Moskau.

BARBIER, E. (ed.) (1978): The proceedings of the ENEL-ERDA workshop on geothermal resource assessment and reservoir engineering, Lardarello. - Geothermics, special issue, Vol. 7., No.2-4, ca.220pp.

BARNES, H.L. (ed.) (1979): Geochemistry of hydrothermal ore deposits. - Holt, Rinehart and Winston, 2.Aufl., New York.

BAYER, P. (1980): I. Zur Geologie des Gebietes Montecatini VC - Orciatico - Miemo, Provinz Pisa, Toskana. II. Geochemische Untersuchungen am Ophiolith-Komplex Östlich der Fattoria di Miemo, Toskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 129pp.

BENCINI, A., DUCHI, V. & MARTINI, M. (1977): Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy). - Chem. Geol., 19, 229-252.

BENVENUTI, G., BRONDI, M., Aglio, M., dall, ROIT, R., da, CASSAN, P., de, GHIARA, E., GIGLI, C., MARINELLI, G., MARTINI, M., GRAGNANI, R., ORLANDI, C. & PAGANIN, G. (1971): L'idrologia. - In: AUTORI VARI: La Toscana Meridionale. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 27, 211-316.

BERGMANN, H. (1969): Geologische und lagerstättenkundliche Untersuchungen in den südwestlichen Apuaner Alpen (Toskana/ Italien). - Diss., Univ. München, 78pp.

BERNARDINI, A. (1936): Nota sulla visita fatta al giacimento di antimonio a Casabianca (Commune di Gavorrano). - Res. Ass. Min. Sarda, 41, 240-241.

BERNARDO, G., di (1976): Strukturgeologische Untersuchungen im Gebiet von Trequanda (Provinz Siena, Italien). I. Bericht zur geologischen Kartierung des Gebietes nördlich Trequanda. II. Tektonische Untersuchungen mit den Mitteln der terrestrischen Photogrammetrie und Fernerkundung. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 63pp.

BERTOLDI, G., FANCELLI, R. & NUTI, S. (1975): Osservazioni sull'abbassamneto della falda termale nella zona di Rapolamo Terme (Siena). - Atti del 3. Convegno internazionale sulle aque sotteranee, 691-699.

BEUTEL, P., KÜFFNER, H. & SCHUBÖ, W. (1980): SPSS 8. Eine Beschreibung der Programmversionen 6, 7 und 8. - Fischer, Stuttgart, 300pp.

BODECHTEL, J. (1960): Zur Geologie von Ost-Elba. - Diss., Univ. München, 86pp.

BODECHTEL, J. (1963 A): Stratigraphie und Tektonik der Schuppenzone Elbas. - Geol. Rdscn., 53, 25-41.

BODECHTEL, J. (1963 B): Die Hämatit-Magnetitparagenese in den Eisenerzen der Toskana und der Insel Elba und ihre genetische Deutung. - Fortschr. Miner., 41, 168-169.

BODECHTEL, J. (1965): Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba. - N. Jb. Miner. Abh., 103, 147-162.

BODECHTEL, J. (1963): Die Paragenesen der Skarnlagerstätten in den Monti di Campiglia / Toskana. - Freiberger Forschungsh., Reihe C, 231, 7-20.

BODECHTEL, J. (1969 A): Photogeologisch-tektonische Untersuchungen in der südlichen Toskana und Umbrien. - Bayer. Akad. Wiss., Math.-Nat. Kl., Abh., N.F. 136, 36pp.

BODECHTEL, J. (1969 B): Photogeologische Untersuchungen über die Bruchtektonik im Toskanisch-Umbrischen Apennin. - Geol. Rdsch., 59, 265-278.

BODECHTEL, J. & NITHACK, J. (1974): Geologisch tektonische Auswertung von ERTS-1 und SKYLAB-Aufnahmen von Nord- und Mittelitalien. - Geoforum, 20, 11-24.

BODECHTEL, J. & SMOLKA, A. (1978): Tectonic pattern of the Northern Apennins. - In: CLOSS, H., ROEDER, D. & SCHMIDT, K. (eds.): Alps, Apennines, Hellenides. - Schweizerbart, Stuttgart, 293-311.

BOLLINGER, G., HERRMANN, A. & MÖNTMANN, V. (1983): BMDP. Statistikprogramme für die Bio-, Human- und Sozialwissenschaften. - Fischer, Stuttgart, 432pp.

BONE, M. (1984) : Arbeitstitel: Geologische Kartierung und lagerstättenkundliche Untersuchungen bei Paganico, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

BORSI, S. (1967): Contributo alla conoscenza dell'eta e della origine magmatica del vulcanismo dell'isola di Capraia (Arcipelago Toscano). - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Ser. A, 74, 232-243.

BORSI, S., FERRARA, G. & MAZZUOLI, R. (1965): Studio petrografico e datazione con i metodi del K/Ar e Rb/Sr di una roccia granitica presso Roccastrada (Grosseto). - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Ser. A., 72, 1-23.

BORSI, S., FERRARA, G. & TONGIORGI, E. (1967): Determinazione con il metodo del K/Ar delle eta delle rocce magmatiche della Toscana. - Boll. Soc. Geol. It., 86, 403-410.

BORSI, S. & FERRARA, G. (1971): Studio con il metodo K/Ar dei rapporti cronologici tra le rocce costituendi il complesso intrusivo dell' Isola d'Elba. - S.I.M.P., Tag. am 19. Febr. - Zitiert aus AUTORI VARI (1971).

BORTOLOTTI, V., PASSERINI, P., SAGRI, M. & SESTINI, G. (1970 A): The miogeosynklinal sequences. - Sed. Geol., 4, 341-443.

BORTOLOTTI, V. & PASSERINI, P. (1970 B): Magmatic activity. - Sed. Geol., 4, 599-624.

BRANDT, S. (1968): Statistische Methoden der Datenanalyse. - Bibliographisches Institut, Mannheim, 268pp.

BURGASSI, R., CALAMAI, A. & CATALDI, R. (1969): Developpements recents de la recherche geothermique dans la region du Monte Amiata. Le noveau "champ" de Poggio Nibbio. - Bull. Volcanol., 33, 1-27.

BURGASSI, P., COSTATINI, A., AGNELLO, L., dell', LAZZAROTTO, A. & SANDRELLI, F. (1979): Esame dei rapporti fra le formazioni metamorfiche del basamento nella Toscana a sud dell' Arno. - Mem. Soc. Geol. It., 20, 123-133.

BURRI, C. (1948): Die petrographischen Provinzen Mittelitaliens. - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 28, 49-64.

BURTET, F.B. & OMENETTO, P. (1974): Osservazioni sulla mineralizzazione ad ossidi e solfuri del Monte Argentario (Grosseto). - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 30, 2.

CAIRE, A. (1975): Italy in its Mediterranean setting. - In: SQUYRES, C. H. (ed.): Geology of Italy. - The earth sciences society of the Libyan Arab Republic, Tripolis, Bd.1, 11-74.

CALAMAI, A., CATALDI, R., SQUARCI, P. & TAFFI, L. (1970): Geology, geophysics and hydrogeology of the Monte Amiata geothermal fields. - Geothermics, special issue, No.1.

CALORE, C., CELATI, R., GIANELLI, G., NORTON, D. & SQUARCI, P. (1980): Applicazione di modelli numerici a systemi geotermici. Rapporto finale per il progetto finalizzato energetica, sottoprogetto energia geotermica. - CNR, Pisa, 32pp.

CALORE, C., CELATI, R., GIANELLI, G., NORTON, D. & SQUARCI, P. (1981): Studi sull' origine des sistema geotermico di Lardarello. - CNR, Pisa.

CARMIGNANI, L., DESSAU, G. & DUCHI, G. (1972): I giacimenti minerari delle Alpi Apuane e loro correlazioni con l'evoluzione del gruppo montuoso. - Mem. Soc. Geol. It., 11, 417-431.

CARMIGNANI, L., DESSAU, G. & DUCHI, G. (1975): Una mineralizzazione sin-tettonica: Il giacimento di Valdicastello (Alpi Apuane). Rapporti tra tettonica e minerogenesi in Toscana. - Boll. Soc. Geol. It., 94/4, 725-758.

CARMIGNANI, L., DESSAU, G. & DUCHI, G. (1976): I giacimenti a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane. Studio minerogenetico e strutturale. Nuove osservazioni sui giacimenti polimetallici. - Boll. Soc. Geol. It., 95/5, 1009-1061.

CARMIGNANI, L., GIGLIA, G. & KLIGFIELD, R. (1978 A): Structural evolution of the Apuane Alps: An example of continental margin deformation in the Northern Apennines, Italy. - J. Geol., 86, 487-502.

CARMIGNANI, L., CORTECCI, G., DESSAU, G., DUCHI, G., OGGIANO, G., PERTUSATI, P. & SAITTA, M. (1978 B): The antimony and tungsten deposit of Villasalto in south-eastern Sardinia and its relationship with Hercynian tectonics. - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 58, 163-188.

CASTRO, C., de (1914): Le miniere di mercurio del Monte Amiata. - Mem. Descr. Carta Geol. It., vol 16.

CATALDI, R., STEFANI, G. & TONGIORGI, M. (1963): Geology of the Lardarello region (Tuscany). - Proceed. of the Spoleto meeting on nuclear geology in geothermal areas, Pisa, 235-261.

CATALDI, R. (1967): Remarks on the geothermal research in the region of Monte Amiata (Tuscany / Italy). - Bull. Volcanol., 30, 243-270.

CATALDI, R., FERRARA, G.C., STEFANI, G & TONGIORGI, M. (1969): Contribution to the knowledge of the geothermal field of Lardarello (Tuscany - Italy). Remarks on the Carboli area. - Bull. Volcanol., 33, 1-27.

CATALDI, R., ROSSI, A., SQUARCI, P., STEFANI, G. & TAFFI, L. (1970): Contribution to the knowledge of the Lardarello region. Remarks on the Travale field. - Geothermics, special issue 2, 587-602.

CATALDI, R. & RENDINA, M. (1973): Recent discovery of a new geothermal field in Italy: Alfina. - Geothermics, 2, 3/4, 106-116.

CATALDI, R., LAZZAROTTO, A., MUFFLER, P., SQUARCI, P. & STEFANI, G. (1978): Assessment of geothermal potential of central and southern Tuscany. - Geothermics, special issue, 7, 91 -131.

CELATI, R., NOTO, P., PANICHI, C., SQUARCI, P. & TAFFI, L. (1975): Interactions between the steam reservoir and surrounding aquifiers in the Lardarello geothermal field. - Geothermics, 2, 3/4, 174-185.

CERMAK, V. & RYBACH, L. (eds.) (1979): Terrestrial heat flow in Europe. - Springer, Berlin, ca.280pp.

CLOSS, H., ROEDER, D., SCHMIDT, K. (eds.) (1978): Alps, Apennines, Hellenides. Geodynamic investigation along geotraverses by an international group of geoscientists. - Schweizerbart, Stuttgart, 620pp.

COCCOZZA, T. (1965): Il Carbonifero nel gruppo Monticiano - Roccastrada (Toscana). - Ric. Sci., 35, 488-523.

COCCOZZA, T., GASPERI, G., GELMINI, R. & LAZZAROTTO, A. (1974): Segnalazione di nuovi affioramenti Paleozoici (Permo - Carbonifero ?) a Boccheggiano e tra Capalbio e i Monti Romani (Toscana Meridionale - Lazio Settentrionale). - Bull. Soc. Geol. It., 93, 47-60.

COCCOZZA, T., COSTANTINI, A., LAZZAROTTO, A. & SANDRELLI, F. (1978 A): Continental Permian in Southern Tuscany (Italy). - In: TONGIORGI, M. (ed.): Report on the Tuscan Paleozoic basement. - CNR, Pisa, 35-49.

COCCOZZA, T. & VAI, G. B. (1978 B): Paleozoic of Tuscany within the paleogeographic evolution of Europe. - In: TONGIORGI, M. (ed.): Report on the Tuscan palezoic basement. - CNR, Pisa, 51-57.

CONTINI, R. & BURGASSI, R. (1960): Caratteristiche delle sorgenti di vapore naturale nelle regione di Lardarello. - Termo tecnica, 25-28. - Zitiert aus DESSAU, G. (1977).

COQUAND, H. (1848/49): Sur un filon antimonifere, les solfotares, les alunieres et les lagoni de la Toscana, et sur l'accroissement de temperature en profondeur. - Bull. Soc. Geol. France, 6, serie 2, 91-160.

CORSINI, F., CORTECCI, G., LEONE, G. & TANELLI, G. (1980): Sulfur isotope study of the skarn- (Cu-Pb-Zn) sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy. - Econ. Geol., 75/1, 83-96.

CORTECCI, G., KLEMM, D.D., LATTANZI, P., TANELLI, G. & WAGNER, J. (1983): A sulfur isotope study on pyrite deposits of Southern Tuscany. - Mineral. Deposita 18, 285-297.

DAVIS, J. C. (1973): Statistics and data analysis in geology. - John Wiley & Sons, New York, 550pp.

DEHM, R. M. (1980): Geologische Kartierung, tektonische und petrographische Bearbeitung und geochemische Untersuchung an den Nebengesteinsmagnetiten der Subzone C, Obere Zone des Bushveld Komplex nördlich Roossenekal, Eastern Transvaal. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 162pp.

DEHM, R. M. (1984): Zur Anwendung des Datenbanksystems SIR für geowissenschaftliche Aufgaben. - In Vorbereitung.

DEHM, R. M., KLEMM, D. D., MÜLLER, C., WAGNER, J. & WEBER-DIEFENBACH, K. (1983): Exploration for antimony deposits in Southern Tuscany, Italy. - Mineral. Deposita 18, (423-434).

DELAKOWITZ, B. (1982): I. Bericht zur geologischen Kartierung eines 12 km2 umfassenden Gebietes bei Prata, Provinz Grosseto / Toskana. II. Geochemische Prospektion auf Antimon in der Südtoskana: Interpretation und Bewertung von Bachsedimentproben. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 136pp.

DESCHAMPS, Y. (1980): Contribution a l'etude de gisements a pyrite-hematite de Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie). Approche petrographique, geochimique et structurale. - Diss. Univ. Claude Bernard, Lyon, 496pp.

DESSAU, G. (1951/52): Geologia e depositi di antimonio e di altri metalli des gruppo dei Monti Romani (Commune di Manciano, Maremma Toscana). - Boll. Soc. Geol. It., 70, 64pp.

DESSAU, G. (1952): Antimony deposits of Tuscany. - Econ. Geol., 47, 397-413.

DESSAU, G. (1968): Il berillo e l'arsenico nei travertini dell'Italia centrale. - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Ser. A, 75, 690-711.

DESSAU, G. (1974): Die Lagerstätten Toskanas im Lichte der geologischen Entwicklung des Landes. - Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen. Sonderband 2: Festschrift O. M. Friedrich, 51-77.

DESSAU, G. (1977): Die Quecksilber- und Antimonlagerstätten der Toskana. - Freiberger Forschungshefte, Reihe C, 328, 47-71.

DESSAU, G. & STEFANIS, A., de (1969): Studio geologico-minerario della zona mercurifera di Cerreto Piano (Scansano, Provincia di Grosseto). - Mem. Soc. Geol. It., 8, 289-323.

DESSAU, G., DUCHI, G. & STEA, B. (1972 A): Geologia e depositi minerari della zona Monti Romani - Monteti (Communi di Manciano e Capalbio (Grosseto) ed Ischia di Castro (Viterbo)). - Mem. Soc. Geol. It., 11, 217-260.

DESSAU, G. & STEA, B. (1972 B): Depositi minerari e geologia della zona di Manciano (Grosseto). - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 28, 359-365.

DILL, H. (1979): Lagerstättenkundliche Untersuchungen zur Entstehung der Pyrit-führenden Blei-Kupfer-Zink-Lagerstätte Accesa (SW-Toskana). - Mineral. Deposita, 14, 57-80.

DIXON, W. J., BROWN, M. B., ENGELMAN, L., FRANE, J. W., HILL, M. A., JENNRICH, R. I. & TOPOREK, J. D. (1981): BMDP Statistical software 1981. - University of California Press, Berkely, 736pp.

DUCHI, V. (1976): Determinazione del mercurio mediante spettofometria di assorbimento atomico senza fiamma: Dosaggio in travertini dell'Italia centrale. - Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 32.

EBERHARDT, P. & FERRARA, G. (1962): Confirmation of the absolute age of the granodiorite outcrop in Elba island with potassium / argon measurements. - Nature, 196, 665-666.

ENGELBRECHT, H. (1983): Arbeitstitel: Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Verrucano- und Präverrucano-Serien im Farma-Tal, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

Ettl, H. (1983): I. Geologische Kartierung eines ca. 16 km2 großen Gebietes in den Monti Romani, Südtoskana. II. Geochemische Untersuchungen des Präverrucano im Gebiet der Monti Romani, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 120pp.

EVERNDEN, J. F. & CURTIS, G. H. (1965): The potassium - argon dating of late Cenozoic rocks in East Africa and Italy. - Current Anthropol., 6, 343-385.

FANCELLI, R. & NUTI, S. (1975): Studio sulle aque termali e minerali della parte orientale della Provincia di Siena. - Boll. Soc. Geol. It., 94, 133-155.

FANCELLI, R., FANCELLI, M. & NUTI, S. (1976): Study of the thermal waters of North-West Tuscany. - Int. congr. thermal waters, geothermal energy, vulcanism Mediterranean area, Athen, 152-169.

FERRARA, G., HIRT, B., MARINELLI, G. & TONGIORGI, E. (1961): Primi resultati sulla determinazione con il metodo rubidio - stronzio dell'eta di alcuni minerali dell'Isola D'Elba. - Boll. Soc. Geol. It., 80, 145-150.

FERRARI, A. & VAI, G. B. (1977): Middle Carboniferous corals and conodonts from the Herzynian Farma "massif" (Tuscany, Italy). - Giornale di Geologia, 42, 133-164.

FORNASERI, M. (1941): Berthierite nella miniera Marchi di Ravi (Gavorrano). - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 1, 59.

FORNASERI, M. (1946): Qualche osservazioni sui minerali di antimonio del giacimento di Poggio Fuoco (Grosseto) e sui loro prodotti di alterazione (idromeite). - Period. Mineralogica, 15, 47-85.

FORNASERI, M. (1946/47): Fluorite del fosso la Fuliggine presso Catabbio (Grosseto). - Period. Mineralogica, 16, 129-130.

FRANCESCHELLI, M. (1978): The phyllites of the Boccheggiano formation (Southern Tuscany). Petrographic outlines. - In: TONGIORGI, M. (ed.): Report on the Tuscan Paleozoic basement. - CNR, Pisa, 67-70.

FRANZINI, M., RICCI, C. A., SABATINI, G. (1972): Note di mineralogia Toscana: Ritrovamento di chapmanite alla miniera del Tafone (Manciano, Grosseto). - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. Ser. A, 79, 280-285.

GASPERI, G. & GELMINI, R. (1975): Richerce sul Verrucano. 3: Le successioni preverrucane e verrucane tra Monte Bellino e Capalbio (Toscana Meridionale - Lazio Settentrionale). - Riv. Ital. Paleont., 81/4, 385-424.

GEOMAP, Studio gelogico (1974): Toscana. Minerali, fossili, reperti preistorici e fenomeni morfologici. Scala 1:250.000. - Florenz.

GIANELLI, G. & PUXEDDU, M. (1979): An attempt at classifying the Tuscan Paleozoic: Geochemical data. - Mem. Soc. Geol. It., 20, 435-446.

GIANNINI, E., LAZZAROTTO, A. & SIGNORINI, R. (1971): Linemanti di stratigrafia e di tettonica. - In: AUTORI VARI: La Toscana Meridionale. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 27, 33-168.

GIANNINI, E. & LAZZAROTTO, A. (1975): Tectonic evolution of the Northern Apennines. - In: SQUYRES, C. H. (ed.): Geology of Italy. - Tripolis, vol.1, 237-287.

GIESE, P., MORELLI, C. & NICOLIC, R. (1978 A): Review of the crustal structure of the Northern Apennines, the Ligurian Sea, and Corsica. - In: CLOSS, H., ROEDER, D. & SCHMIDT, K. (eds.): Alps, Apennines, Hellenides. - Schweizerbart, Stuttgart, 221-225.

GIESE, P. & REUTTER, K. J. (1978 B): Crustal and structural features of the margins of the Adria microplate. - In: CLOSS, H., ROEDER, D. & SCHMIDT, K. (eds.): Alps, Apennines, Hellenides. - Schweizertbart, Stuttgart, 565-588.

GIGLIA, G. (1967): Geologia dell'alta Versilia Settentrionale (Trav. M. Altissimo). - Mem. Soc. Geol. It., 6, 67-95.

GOLDSCMIDT, V. M. (1937): The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. - J. Chem. Soc., 655-673.

GROHMANN, N., KLEMM, D.D., TOPITSCH, W. & WAGNER, J. (1982): Chemical petrology of ophiolites in Southern Tuscany. - Ofioliti, 2/3, 241-266.

GRONEMAYER, V. (1984): Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Prä-Verrucano-Serien in den Monti Romani, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A. & WEBER-DIEFENBACH, K. (1984): Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). - Viehweg, Wiesbaden, in Druck.

HÖLL, R. (1966): Genese und Altersstellung von Vorkommen der Sb-W-Hg-Formation in der Türkei und auf Chios / Griechenland. - Diss., Univ. München. - Bayer. Akad. Wiss., Mat.-Nat. Kl., Abh., N. F. 127, 118pp.

HÖLL, R. (1977): Early Paleozoic ore deposits of the Sb-W-Hg-formation in the Eastern Alps and their genetic interpretation. - In: KLEMM, D. D. & SCHNEIDER, H.-J. (eds.): Time- and Strata-bound ore deposits. - Springer, Berlin, 169-198.

HUENE, F., von (1942): Saurierfährten im toskanischen Verrucano und ihre Bedeutung. - N. Jb. Min. Geol. Pal. Abh.,86.

HUGH, P. & TAYLOR, J. (1978): Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. - Earth Planet. Sci. Lett., 38, 177-210.

HULL, C. H. & NIE, N. H. (1981): SPSS Update 7-9. New procedures and facilities for release 7-9. - Mc. Graw Hill, New York, 402pp.

JENKINS, R., GOULD, R. W. & GEDCKE, D. (1981): Quantitative X-ray spectrometry. - Marcel Dekker, New York, 586pp.

JENKS, W. F. (1975): Origins of some massive pyritic ore deposits of Western Europe. - Econ. Geol., 70, 488-498.

JERVIS, G. (1874): I tesori sottorranei d'Italia. - Loescher, Turin.

JUTZ, M. T. (1983): I. Kartierung in den Monti Romani in der Südtoskana. II. Geochemische und hydrofazielle Untersuchung der Gesteine des Präverrucanos. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 130pp.

KAISER, H. & SPECKER, H. (1956): Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. - Z. Anal. Chem., 149, 46-66.

KETTERLE, D. (1984): Arbeitstitel: Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Verrucano- und Präverrucano-Serien bei Capalbio, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

KLEMM, D. D. (1979): Nachkonzentration schichtgebundener Vererzungen durch thermische Mobilisation. - Schriftr. GDMB, H. 33, Clausthal-Zellerfeld.

KLEMM, D. D. & SCHNEIDER, H.-J. (eds.) (1977): Time- and strata-bound ore deposits. - Springer, Berlin, 444pp.

KLEMM, D. D., WEBER-DIEFENBACH, K., WAGNER, J., DEHM, R. M. & MÜLLER, C. (1982): Geochemische und geostatistische Antimon-Prospektion in der südlichen Toskana, Italien. - Unpubl. Forschungsbericht an die Kommission der EG (Vertrag Nr. 109-79-9 MPP D), Bd.1-5.

KLEMM, D. D. & NEUMANN, N. (1984): Parameters for formation of the mercury- and antimony-deposits in Southern Tuscany. - In: WAUSCHKUHN, A. (ed.): Syngenesis and epigenesis in petrology and mineral formation. - Springer, Berlin, in Vorbereitung.

KLINGSOHR, S. (1984): Arbeitstitel: Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Verrucano- und Präverrucano-Serien im Farma-Tal, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

KLOVAN, J. E. (1975): R- and Q-mode factor analysis. - In: Mc.CAMMON, R. B. (ed.), Concepts in geostatistics. - Springer, Berlin, 21-69.

KOCH, G. S. & LINK, R. (1970 u.1971): Statistical analysis of geological data. - John Wiley & Sons, Vol.1, 376pp (1970), Vol.2, 438pp (1971).

KRIESCH, C. (1979): Geologische Kartierung eines Gebietes südlich von Micciano und Libbiano. Geochemische Untersuchung eines Quarzganges bei Castel di Pietra. - Unpubl. Diplomarb., Universität München, 86pp.

KRÖTSCH, S. (1984): Arbeitstitel: Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Verrucano- und Präverrucano-Serien im Rücken von Monticiano. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

LANGER, TH. (1984): Arbeitstitel: Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Verrucano- und Präverrucano-Serien bei Capalbio, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

LETZ, H., REICHERT, C., WIGGER, P. & GIESE, P. (1978): Seismic refraction measurements in the Ligurian Sea and in the Northern Apennines. - In: CLOSS, H., ROEDER, D. & SCHMIDT, K. (eds.): Alps, Apennines, Hellenides. - Schweizerbart, Stuttgart, 215-220.

LEVINSON, A. A. (1980): Introduction to exploration geochemistry. 2. Aufl. - Applied Publishing, Wilmette, Illinois, 924pp.

LIMBERG, A. (1982): Geologische Bearbeitung eines Gebietes nordwestlich von Casal di Pari und geochemische Untersuchungen von Gesteins- und Bodenproben einer Antimonmine. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 155pp.

LODDO, M. & MONGELLI, F. (1979): Heat flow in Italy. - In: CERMAK, V. & RYBACH, L. (eds.): Terrestrial heat flow in Europe. - Springer, Berlin, 221-231.

LOTTI, B. (1893): Descrizione geologico-mineraria dei dintorni di Massa Marittima in Toscana. - Mem. Descr. Carta Geol. d'It., vol.8.

LOTTI, B. (1901): Die Zinnober und Antimon führenden Lagerstätten Toscanas und ihre Beziehungen zu den quartären Eruptivgesteinen. - Z. prakt. Geol., 9, 41-46.

LOTTI, B. (1903): Geologische Verhältnisse und Genesis der Zinnoberlagerstätte von Cortevecchia am Monte Amiata. - Z. prakt. Geol., 11, 423-427.

LOTTI, B. (1908): Un giacimento cinabrifero nel pliocene presso Pereta. - Rass. Mineraria, 29, 33-35.

LOTTI, B. (1910): Geologia della Toscana. - Mem. Descr. Carta Geol. d'It., vol.13.

LOTTI, B, (1913): Sul giacimento cinabrifero di Cerreto Piano presso Pereta in Toscana. - Rass. Mineraria, 39, 177-178.

MALININ, S. D. & KHITAROV, N. I. (1969): Reduction of sulfate sulfur by hydrogen under hydrothermal conditions. - Geochem. Int., Vol.6, No.6, 1022-1027.

MANASSE, E. (1911): Sopra alcuni minerali della Toscana. - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., 27, 76-92.

MARINELL, G. (1977): Multivariate Verfahren. Eine Einführung für Studierende und Praktiker. - Oldenbourg, München, 156pp.

MARINELLI, G. (1961): Genesi e classificazione delle volcaniti recenti Toscane. - Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 68, 74-116.

MARINELLI, G. (1969): Some geological data on the geothermal area of Tuscany. - Bull. Volcanol., 33, 319-333.

MARINELLI, G. (1975): Magma evolution in Italy. - In: SQUYRES, C. H. (ed.): Geology of Italy. - Tripolis, 165-219.

MARINELLI, G. & MITTEMPERGHER, M. (1966): On the genesis of some magmas of typical Mediterranean (potassic) suite. - Bull. Volcanol., 29, 113-140.

MARSAL, D. (1967): Statistische Methoden für Erdwissenschaftler. - Schweizerbart, Stuttgart, 152pp.

MATTHIES, D. J. (1982): I. Geologisch-petrographische Kartierung des Gebietes Mte. Maggiore (Süd-Toskana, Italien). II. Geochemische Untersuchung von Proben aus dem paläozoischen Basement unter dem Gesichtspunkt der Zuordnung oder Differenzierung dieser Proben. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 134pp.

MAUCHER, A. (1965): Die Antimon-Wolfram-Quecksilber-Formation und ihre Beziehungen zu Magmatismus und Geotektonik. Der süd-ost-europäisch-meditterane Antimon-Wolfram-Quecksilber-Gürtel. - Freiberger Forschungsh., C 186, 173-188.

MAUCHER, A. & HÖLL, R. (1968): Die Bedeutung geochemisch-stratigraphischer Bezugshorizonte für die Alterstellung der Antimonlagerstätte von Schlaining im Burgenland, Österreich. - Mineral. Deposita, 3, 272-285.

MAZZONI, A. (1948): I soffioni boraciferi Toscani e gli impianti della Lardarello. - Anomina Arti Grafiche, Bologna, 116pp.

MORONEY, M. J. (1970 u. 1971): Einfürung in die Statistik. I. Grundlagen und allgemeiner Teil. II. Besondere Verfahren und Techniken. - Oldenbourg, München, Vol.1, 272pp (1970), Vol.2, 240pp (1971).

MORRISON, D. F. (1976): Multivariate statistical methods. - McGraw Hill, New York, 416pp.

MÜLLER, C. (1984): Arbeitstitel: Geochemische Untersuchung potentieller Muttergesteine im Rahmen der Antimon-Mineralisationen in der Region Toskana (Italien). Ein Beitrag zur Erklärung der Antimon-Lagerstättenbildung. - Diss., Univ. München, in Vorbereitung.

MÜLLER, U. (1984): I.Bericht über die Kartierung eines Gebietes zwischen Monticiano und Roccastrada (Südtoskana, Italien) sowie II.Geochemische Vollanalyse und Korrelationsversuche von gebänderten Eisenerzen der Transvaal-Supergroup (Südafrika). - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 136pp.

NEUMANN, N. (1979): Geologische und geochemische Bildungsparameter der Hg-/Sb-Lagerstätten in der Südtoskana, Italien. - Diss,. Univ. München, 132pp.

NIE, N. H., HULL, C. H., JENKINS, J. G., STEINBRENNER, K. & BENT, D. H. (1975): SPSS. Statistical package for the social sciences. 2.Aufl. - McGraw Hill, New York, 675pp.

NOVAK, D. (1983): Geologische Kartierung im Risanguino bei Monticiano, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München.

OFFMANN, R. (1983): Arbeitstitel: Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung von Verrucano- und Präverrucano-Serien im Farma-Tal, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, in Vorbereitung.

PANTANELLI, D. (1879): Nuova miniera di antimonio nella Provincia di Siena. - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Proc. Verb. - Zitiert aus SAMIM 1982.

PASINI, M. (1978): Further paleontological records from the upper Paleozoic outcrops of the Farma valley (Southern Tuscany. - In: TONGIORGI, M. (ed.): Report on the Tuscan Paleozoic basement. - CNR, Pisa, 71-75.

PASINI, M. (1979 A): I fusulinidi della valle del torrente Farma. - Mem. Soc. Geol. It., 20, 323-342.

PASINI, M. (1979 B): Gli archaediscidi dell'affioramento di Poggio alle Pigne nella valle del Farma (Toscana Meridionale). - Mem. Soc. Geol. It., 20, 343-346.

PASSERI, L. (1979): The hypothesis of a northern apenninic peninsula during the upper triassic. - Mem. Soc. Geol. It., 20, 151-161.

PELLOUX, A. (1942): Sopra alcuni minerali della Toscana. - Rend. Soc. Mineral. Petrol. Ital., 2, 65-70.

PICHLER, H. (1970): Italienische Vulkangebiete I. - Borntraeger, Stuttgart, 248pp.

PICHLER, A. (1981): Italienische Vulkangebiete III. - Bornträger, Stuttgart, 270pp.

POLI, G., FREY, F. A., FERRARA, G. (1982): Geochemical evidence for mantle - crust mixing in South Tuscany (Italy) volcanics. - Unpubl. Manuskript.

PRINCIPATO, P. (1950): Note sul giacimento antimonifero di Macchia Casella (Poggio Fuoco). - L'Ind. Min., 1, 315-318.

PRINCIPATO, P. (1953): Sul giacimento antimonifero del Tafone (Commune di Manciano, Grosseto). - L'Ind. Min., 4.

PUXEDDU, M., RAGGI, G. & TONGIORGI, M. (1979): Descrizioni di alcuni sondaggi e osservazioni geologiche nel Paleozoico della zona di Monticiano (Siena). - Mem. Soc. Geol. It., 20, 233-242.

RAU, A. & TONGIORGI, M. (1974): Geologia dei Monti Pisani a sud-est della Valle del Guappero. - Mem. Soc. Geol. It., 13, 227-408.

REUTTER, K.-J. & GROSCURTH, K. (1978 A): The pile of nappes in the Northern Apennines, its unravelmant and emplacement. - In: CLOSS, H., ROEDER, D. & SCHMIDT, K. (eds.): Alps, Apennines, Hellenides. - Schweizerbart, Stuttgart, 234-243.

REUTTER, K.-J., GÜNTHER, K. & GROSCURTH, J. (1978 B): An approach to the geodynamics of the Corsica - Northern Apennines double orogene. - In: CLOSS, H., ROEDER, D. & SCHMIDT, K. (eds.): Alps, Apennines, Hellenides. - Schweizerbart, Stuttgart, 299-311.

REUTTER, K.-J., GIESE, P. & CLOSS, H. (1980): Lithospheric split in the descending plate: Obersvations from the Northern Appenines. - Tectonophysics, 64, T1-T9.

RIMBOTTI, V. E. (1884): I filoni di stibina a ganghe di fluorite e calcite a San Martino (Toscana). - Pellas, Florenz. - Zitiert aus SAMIM 1982.

ROBINSON, B. N., ANDERSON, G. D., COHEN, E. & GAZDZIK, W. F. (1979): SIR - Scientific information retrieval. User's manual, version 1.2. - SIR, Evanston, Illinois, 488pp.

ROBINSON, B. N., ANDERSON, G. D., COHEN, E. & GAZDZIK, W. F., KARPEL, L. C., MILLER, A. H. & STEIN, J. R. (1980): SIR - Scientific information retrieval. User's manual, version 2. - SIR, Evanston, Illinois, 566pp.

ROCCO, G. B. (1884): Appunti di una escursione mineraria in Toscana. - Boll. R. Comit. Geol. It., Vol.5, Bd.3-4. - Zitiert aus SAMIM 1982.

ROEDER, D. (1978): Three central Mediterranean orogens. A geodynamic synthesis. - In: CLOSS, H., ROEDER, D. & SCHMIDT, K. (eds.): Alps, Apennines, Hellenides. - Schweizerbart, Stuttgart, 589-620.

ROSE, A. W., HAWKES, H. E. & WEBB, J. S. (1979): Geochemistry in mineral exploration. 2.Aufl. - Academic Press, London, 658pp.

ROSENLECHNER, R. (1894): Die Quecksilbergruben Toscanas. - Z. prakt. Geol., 2, 344-353.

RUSS, J. C., JENKINS, R., SHEN, R. B. & SANDBORG, A. O. (1978 A): Verification of stability and precision for energy dispersive XRF systems. - Adv. X-Ray Anal., 21, 229-240.

RUSS, J. C., SHEN, R. B., JENKINS, R. (1978 B): EXAM (Elemental X-ray analysis of materials): Principles and experiments. - EDAX Int. Inc., Publ. No. 111-0-E-1277, part No. 80-01201-00, Prarie View, Illinois, 110pp.

SAAGE, O. (1979): I. Kartierung in den Liguriden der Südtoskana. II. Die Formazione di Tocchi. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 114pp.

SABATINO, B., di, NEGRETTI, G. & SASSI, F. P. (1978): T - P conditions during the Hercynian metamorphism in Tuscany and Latium, and comparisons with other regions in the Alpine-Meditteranean area. - In: TONGIORGI, M. (ed.): Report on the Tuscan Paleozoic basement. - CNR, Pisa, 59-66.

SAMIM S.p.A. (1982): Prospezione geochimica e geostatistica per mineralizzazioni antimonifere nella Toscana Meridionale (Italia). Rapporto finale. - Unpubl. Bericht an die Kommission der EG, Vertrag MPP-120-I-(S), Follonica.

SAVI, P. (1850): Sulle miniere di rame del Castagno e su quella di mercurio di Torri. - Firenze. - Zitiert aus SAMIM 1982.

SCHECHTL, H. P. (1976): Untersuchung der rezenten Erzbildung und der Erzgefüge der Antimonlagerstätte Tafone bei Vulci, Toskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 167pp.

SCHRÖCKE, H. (1972): Über die Bildung von Quecksilberlagerstätten aus magmatischen Gasen. - Der Aufschluß, 23, 139-143.

SCHRÖCKE, H. (1973): Grundlagen der magmatogenen Lagerstättenbildung. - Enke, Stuttgart, 287pp.

SCHROLL, E. (1954): Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpiner Blei-Zink-Erze. Teil 1. - Mitt. Österreich. Mineral. Ges., Sonderheft 3, 1-65.

SCHROLL, E. (1975 u. 1976): Analytische Geochemie. I. Methodik. II. Grundlagen und Anwendung. - Enke, Stuttgart, Vol.1, 292pp (1975), Vol.2, 374pp. (1976).

SCHUCHARD-FISCHER, C., BACKHAUS, K., HUMME, U., LOHRBERG, W., PLINKE, W. & SCHREINER, W. (1980): Multivariate Analysenmethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. - Springer, Berlin, 346pp.

SERVIZIO GEOLOGICO d'ITALIA (1968 A): Carta geologica d'Italia, 1:100.000, Blatt 120-Siena. - Rom.

SERVIZIO GEOLOGICO d'ITALIA (1968 B): Carta geologica d'Italia, 1:100.000, Blatt 121-Montepulciano. - Rom.

SESTINI, G. (1970): Postgeosynklinal deposition. - Sed. Geol., 4, 481-520.

SHARP, J., Jr., KLEMM, D. D. & WAGNER, J. (1982): Hydrogeologic controls on the hydrothermal systems and on the occurences of antimony and mercury deposits in Tuscany, Italy. - Geol. Soc. Amer., Abstracts with Programs, Vol.15, No.7, p614.

SIEGERT, R. (1982): Bericht über die Kartierung, sowie petrographische, lagerstättenkundliche und bodengeochemische Bearbeitung eines Gebietes bei La Campigliola (Südtoskana, Italien). - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 150pp.

SIGNORINI, E. (1947 A): Un carattere strutturale frequente nell' Italia Centrale. - Boll. Soc. Geol. It., 65, 17-21.

SIGNORINI, E. (1947 B): Movimenti postpliocenici Toscani. - Boll. Soc. Geol. It., 65, 40-44.

SMOLKA, A. (1977): Terrestrisch-photogrammetrische und Satelliten-Aufnahmen als Grundlagen für tektonische Untersuchungen - dargestellt am Beispiel des nördlichen Apennins. - Diss., Univ. München, 106pp.

SQUYRES, C. H. (ed.) (1975): Geology of Italy. - The Earth Sciences Society of the Lybian Arab Republic, Tripolis, Vol.1-2.

STACHOVIAK (1983): Geologische Kartierung und petrographische Bearbeitung der Filladi di Boccheggiano, Südtoskana. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München.

STEA, B. (1971): Mineralizzazioni ad antimonio. - In: AUTORI VARI: La Toscana Meridionale. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 27, 422-442.

TOLEDANO, S. (1976): Smallest space analysis. A new subprogram 'SSA1' in the SPSS package. - Hebrew University, Computation Center, Jerusalem, 12pp.

TONGIORGI, M. (ed.) (1978 A): Report on the Tuscan Paleozoic basement. - CNR: Rapporto interno del sottoprogetto energia geotermica, progetto finalizzato energetica, Pisa, 90pp.

TONGIORGI, M. (1978 B): Notes for a palinspastic reconstruction of the posthercynian paleogeography of the Tyrrhenian area. - In: TONGIORGI, M. (ed.): Report on the Tuscan Paleozoic basement. - CNR, Pisa, 77-90.

TONGIORGI, P. & BAGNOLI, G. (1980): Modello stratigrafico del basamento paleozoico Toscano. - Zitiert nach Limberg (1982), genaues Zitat unbekannt.

TOPITSCH, W. M. (1983): I. Geologisch-petrographische Untersuchungen im Ophiolithkomplex von Riparbella, Provinz Pisa, Toscana (Italien). II. Geochemie und Petrologie der südtoscanischen Ophiolithe. - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, ca. 180pp.

ÜBERLA, K. (1972): Faktorenanalyse. - Springer, Berlin.

VAI, G. B. (1972): Evidence of Silurian in the Apuane Alps. - Giorn. Geologia, 38, 349-372.

VAI, G. B. (1979): Tracing the hercynian structural zones across "Neo-Europa": An introduction. - Mem. Soc. Geol. It., 20, 39-45.

VAI, G. B. & FRANCAVILLA, F. (1974): Nuovo rinvenimento di piante Stefaniano a Iano (Toscana). - Boll. Soc. Geol. It., 93, 73-79.

VENERANDI-PIRRI, I., ZUFFARDI, P. (1982): The tin deposits of Monte Valerio (Tuscany, Italy): Pneumatolytic-hydrothermal or sedimentary-remobilization processes ? - In: AMSTUTZ, G. C., El GORESY, A., FRENZEL, G., KLUTH, C., MOH, G., WAUSCH-KUHN, A., ZIMMERMANN, R. A. (eds.): Ore genesis - the state of the art. - Springer, Berlin, 57-65.

VOLLMER, R., HAWKESWORTH, C. J. (1980): Lead isotope composition of the potassic rocks from Roccomonfina (South Italy). - Earth Planet. Sci. Lett., 47, 91-101.

VOREOPULOS, L. (1982): I. Geologische Kartierung eines 12 km2 großen Gebietes nordöstlich von Prata (Provinz Grosseto, Italien). II. Bodegeochemische Untersuchugen in "Le Cetine" di Cotorniano (Gemeinde Rosia, Provinz Siena, Italien). - Unpubl. Diplomarb., Univ. München, 82pp.

WAGNER, J. (1980): Die Eisen- und Kupfersulfidlagerstätten der Toskana in ihrem geologischen Rahmen. - Diss., Univ. München, 90pp.

WEAST, R. C. (ed.) (1974/75): Handbook of Chemistry and Physics. - CRC-Press, Cleveland, Ohio.

WEDEPOHL, K. H. (ed.) (1969-1978): Handbook of Geochemistry. - Springer, Berlin.

WHITE, D. E. (1981): Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits. - Econ. Geol., 75th Anniversary Vol., 392-423.

WHITE, D. E., MUFFLER, L. J. P. & TRUESDELL, A. H. (1971): Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot water systems. - Econ. Geol. 66, 75-97.

WHITTAKER, E. J. W. & MUNTUS, R. (1970): Ionic radii for use in geochemistry. - Geochim. Cosmochim. Acta 34, 945-956.

WUNDERLICH, H. G. (1965): Der gegenwärtige orogenetische Zustand der Apennin-Halbinsel. - Tectonophysics 1, 495-516.

ZUCCHETTI, S. (1956): Il giacimneto antimonifero di S. Martino sul Fiora. - L'Ind. Min., 7, 539-544.

ZUCCHETTI, S. (1968): Studio del giacimneto mercurifero di Zolfiere in Commune di Scansano (Grosseto). - L'Ind. Min., 19, 645-664.

Lebenslauf

Rainer M. Dehm

geboren am 23. Juni 1955 in München, Staatsangehörigkeit Deutsch, ledig

Vater Dipl.-Ing. Michael Dehm, geboren 1907, verstorben 1975, Abteilungspräsident bei der Deutschen Bundesbahn
Mutter Thea Dehm, Geburtsname Demmel, geboren 1915, verstorben 1983

Schule

Katholische Volksschule in Gräfelfing 1961 - 65
Kurt-Huber-Gymnasium in Lochham 1965 - 74, Abitur im Juni 1974

Universität

Studium der Geologie und Paläontologie an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Beginn im Mai 1975
Vordiplom (sehr gut) im Februar 1977
Diplom (sehr gut) im Juli 1980, Thema: Die Titanomagnetit-Vererzungen in der Oberen Zone des Bushveld Komplex, Südafrika
Diplomvater Prof. Dr. D.D. Klemm
Akademischer Grad Diplom-Geologe
Fachgebiet Lagerstättenkunde und Geochemie

Gaststudium an der University of Pretoria von August 78 bis Januar 79
Stipendium des Department of National Education, Südafrika

Promotionsstudium an der Universität München von September 1980 bis August 1983. Doktorvater Prof. Dr. D.D. Klemm

Praktika und Berufspraxis

Heinz Moos Verlag, München: Teilzeitarbeit als Angestellter und Freiberuflicher Mitarbeiter im Bereich Buchherstellung und Vertrieb von September 1973 bis Juli 1980

Mobil Oil AG, Nienburg: Arbeiter an Öl- und Gassonden und auf Tiefbohranlagen im Raum Norddeutschland vom 15.8.74 bis 30.11.74

University of Texas, Marine Science Institute, Galveston: Technischer Angestellter bei der Gewinnung und Auswertung vorwiegend seismischen Datenmaterials vom 4.8.75 bis 31.10.75

Mobil Oil AG, Cloppenburg: Praktikant auf Tiefbohranlage vom 16.8.76 bis 15.10.76

Deutsche Bank, München: Praktikant, besonders im Bereich Auslandsgeschäft vom 1.8.80 bis 31.7.82

Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der Universität München: Wissenschaftlicher Angestellter im Bereich Lagerstättenkunde, Prospektion und Geochemie vom 1.8.80 bis 31.7.82

Schlumberger Ltd: Feld-Ingenieur seit September 1983